ИЗМЕРЕНИЕ МАЛЫХ ДАВЛЕНИЙ ПАРА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

III. ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПАРА СЕРЕБРА С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА

А. П. Любимов и А. А. Грановская

Давление пара серебра было измерено нами в интервале 1040—1570°С как методом испарения с открытой поверхности, описанным в сообщении [1], так и при помощи радиоактивного изотопа серебра с атомным весом 110. Одновременное определение давления пара двумя методами позволило проверять значение давления пара при каждой температуре дважды и таким образом судить о точности обоих методов. Полученные данные позволяют полагать, что оба метода являются равноценными по точности и по сложности проведения измерений.

Однако методика работы с радиоактивными изотопами имеет то преимущество, что позволяет в своем дальнейшем развитии определять активность компонентов бинарных расплавов как функцию состава. Для расчетов системы металл — шлак учет активностей отдельных компонентов необходим, так как обычно лежащее в основе расчетов металлургических реакций предположение о применимости в этих случаях идеального закона действующих масс является неверным при значительных концентрациях, встречающихся в реальных процессах. Настоящая работа была поставлена как первый шаг в исследовании активностей компонентов бинарных систем, проще всего вычисляемых из парциальных давлений пара.

Шедел и Бирченал [2] использовали радиоактивные изотопы для определения давления пара серебра методом истечения из малых отверстий с последующей конденсацией на охлаждаемой поверхности. Однако эта работа вызывает сомнения в ее экспериментальной части, так как исследованию подвергался материал, сконденсировавшийся на охлаждаемом зонде. Очевидным является, что испаряющийся металл должен конденсироваться не только на поверхности зонда, доступ к которому осуществляется через специальную диафрагму, но и на кварцевых стенках прибора, а также на самой диафрагме. Тем не менее авторы измеряли радиоактивность материала, сконденсированного только на зонде, без учета возможных потерь. Это явление было рассмотрено нами при разработке метода истечения для определения малых давлений пара глицерина и камфоры [3].

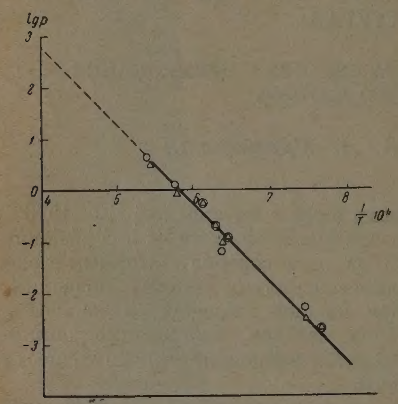
Указанный недостаток легко устраняется тем, что конденсация испарившегося металла может быть осуществлена на всей внутренней поверхности прибора. В этом случае представляется возможным извлечь весь испарившийся с измеренной поверхности металл и определить давление пара по количеству конденсата, а также по активности содержащегося в нем радиоактивного изотопа.

Радиоактивный изотоп Ag_{47}^{110} вводился в металлическое серебро в виде азотнокислой соли при медленном нагревании до температуры, несколько выше температуры плавления. Конденсат после взвешивания, путем химической обработки, переводился в сухую соль, радиоактивность которой измерялась на счетчике импульсов. Полученная радиоактивность позволила путем пересчета найти полное количество испарившегося металла. Таким образом, зная любую из двух величин: вес конденсата или его

радиоактивность, можно было определить давление пара по формуле:

$$p = \frac{m}{\sqrt{M}} \sqrt{2\pi RT},$$

где m — масса испаряющегося металла с единицы поверхности за единицу времени, M — молекулярный вес металла, T — абсолютная температура.



Давление пара серебра. Δ — значения, полученные по взвешиванию; ○ — значения, полученные из измерения относительной радиоактивности

Такой метод работы позволил получить для каждой температуры два взаимно контролирующих значения давления пара.

Экспериментальные данные приведены в таблице и изображены на рисунке.

Несколько далекая экстраполяция на графике к атмосферному давлению позволяет приближенно определить температуру кипения серебра в 2187° С.

Приведенные экспериментальные данные, полученные двумя независимыми методами, дают удовлетворительное совпадение и хорошо укладываются на прямую, изображающую зависимость логарифма давления пара серебра от обратного значения абсолютной температуры. Это доказывает целесообразность применения радиоактивных изотопов для измерения давления пара, особенно при очень малых количествах исследуемого вещества или при низких значениях давления пара.

T°K	Вес испарившегося металла с 1 см² поверхности в 1 сек. в г		Давление пара серебра в мм рт. ст.	
	определенный взвешиванием	определенный по радиоакт.	определ. из данных взвешивания	определ. из измерения радиоакт.
1310	$3{,}52 \cdot 10^{-5}$	$3{,}54 \cdot 10^{-5}$	0,0021	0,0022
1337	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$	$8{,}34 \cdot 10^{-5}$	0,0032	0,005
1550	$1{,}61 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	0,105	0,076
1565	$1{,}93 \cdot 10^{-3}$	$1{,}98 \cdot 10^{-3}$	0,126	0,127
1585	$3{,}41 \cdot 10^{-3}$	$3{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,224	0,222
1640	$7{,}86 \cdot 10^{-3}$	$7{,}86 \cdot 10^{-3}$	0,525	0,525
1739	$1{,}38 \cdot 10^{-2}$	$2{,}11 \cdot 10^{-2}$	0,952	1,45
1840	$5{,}13 \cdot 10^{-2}$	$6{,}61 \cdot 10^{-2}$	3,63	4,68

В заключение приносим благодарность проф. А. А. Жуховицкому за ценные указания при разработке методики использования радиоактивных изотопов.

Выводы

1. Определено давление пара серебра методом испарения с открытой поверхности с применением радиоактивных изотопов при температурах 1037—1567° С.

2. Сравнение весового и радиоактивного способов определения массы испарившегося вещества показало, что они приблизительно равноценны по трудоемкости и точности результатов.

3. Применение радиоактивных изотопов позволяет измерять давление пара индивидуальных веществ при очень малых количествах исследуемого вещества или при очень низких значениях давления пара, а также дает возможность определять парциальное давление пара компонентов смесей.

Институт стали
им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
27.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Грановская и А. П. Любимов, Журн. физ. химии, 22, 104, 1948.
2. Schadel a. Birchenall, Journ. of Metals, 188, 1134, 1950.
3. А. А. Грановская, Журн. физ. химии, 14, 759, 1940.

1953 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXVII, вып. 4

К ВОПРОСУ ОБ АЗЕОТРОПИЗМЕ

Н. Д. Литвинов

Об установлении наличия и состава азеотропной смеси

Обычно наличие и состав азеотропной смеси устанавливаются по экстремальным точкам на кривой общего давления насыщенного пара смеси, представляющей собой функцию концентрации. Как правило, такая кривая, на отрезках, прилегающих к экстремальным точкам, расположена весьма полого, что делает затруднительным точное нахождение экстремума. Это обстоятельство усугубляется в ряде случаев некоторой неточностью измерений, в результате чего экстремум на опытной кривой может быть несколько смещен.

Представляется желательным иметь метод определения наличия и состава азеотропы, менее зависящий от неточности отдельного опыта и более четко указывающий положение экстремума.

Одним из таких методов, как известно, является метод определения состава азеотропы по точке пересечения кривой $x'' = f(x')$ с прямой $x'' = x'$, где x' и x'' — молярные доли одного из компонентов соответственно в жидкости и в парах.

Возможен и, в некоторых отношениях, более интересен следующий метод. При изотермическом равновесии для любого компонента смеси будет справедливо

$$x'' = \frac{p}{\pi} = \frac{Px'a}{\pi}, \tag{1}$$

где p — парциальное давление компонента:

P — давление насыщенного пара чистого компонента,

π — общее давление насыщенного пара смеси и a — поправочный множитель на неидеальность системы, зависящий от концентрации (коэффициент активности).

Для азеотропной смеси $x'' = x'$, тогда

$$Pa = \pi,$$

откуда для азеотропной смеси из n компонентов имеем

$$P_1a_1 = P_2a_2 = P_3a_3 = \cdots = P_na_n.$$

Из (1)

$$Pa = \frac{p}{x'};$$

следовательно,

$$\frac{p_1}{x'_1} = \frac{p_2}{x'_2} = \frac{p_3}{x'_3} = \cdots = \frac{p_n}{x'_n}.$$

Справедливость этих равенств не будет нарушена, если каждый из их сочленов поделить на давление насыщенного пара первого чистого компонента (это делается для удобства построения диаграмм в дальнейшем). Тогда для двойной азеотропной смеси можно написать

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = \frac{p_2}{P_1 (1 - x_1')}.$$

Строя на одном графике в одном масштабе две кривые

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = f(x_1') \text{ и } \frac{p_2}{P_1 (1 - x_1')} = \varphi(x_1'),$$

можно по наличию или отсутствию пересечения этих кривых судить о наличии или отсутствии азеотропизма, а по абсциссе точки пересечения можно определить концентрацию азеотропной смеси.

Очевидно, что пересечение кривых дает возможность с большей точностью определить наличие и состав азеотропы, чем экстремум на кривой, и не так сильно скажутся погрешности отдельных определений.

Из (1) можно видеть, что

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = a_1 \text{ и } \frac{p_2}{P_1 (1 - x_1')} = \frac{P_2}{P_1} a_2. \tag{2}$$

Для идеальных систем $a_1 = a_2 = 1$, тогда

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = 1 = \text{const} \text{ и } \frac{p_2}{P_1 (1 - x_1')} = \frac{P_2}{P_1} = \text{const}. \tag{3}$$

Это значит, что для идеальных систем будем иметь две горизонтальные прямые линии. Будучи параллельными, они не пересекаются; следовательно, азеотропизма не может быть. Исключение составляют только системы, для которых $P_1 = P_2$. В этом случае обе прямые сольются, и азеотропизм будет иметь место при любых концентрациях.

Для смесей, не подчиняющихся закону Рауля, $a_1 \neq a_2 \neq 1$ при всех концентрациях, за исключением $x_1' = 1$, при котором $a_1 = 1$ и при $x_1' = 0$, когда $a_2 = 1$. Это необходимо вытекает из вида зависимости a_1 и a_2 от концентраций по известным формулам Маргулеса:

$$a_1 = e^{\frac{\alpha_2}{2}(1-x_1')^2 + \frac{\alpha_3}{3}(1-x_1')^3},$$

$$a_2 = e^{\frac{\beta_2}{2}(x_1')^2 + \frac{\beta_3}{3}(x_1')^3},$$

которые являются наиболее удачными из всех предложенных и которыми поэтому имеет смысл пользоваться.

Таким образом, при всех условиях начала одних кривых и концы других кривых будут совпадать с началами и концами прямых для идеальных смесей, имеющих те же давления насыщенного пара чистых веществ.

Отступление от закона Рауля вызовет превращение прямых в кривые линии, параллельность нарушится и появится возможность их пересечения, что, по сказанному выше, означает способность образовать азеотропную смесь.

Для построения указанных выше диаграмм требуется знать или парциальные давления компонентов или значения величин a_1 и a_2 из уравне-

ний Маргулеса. И то, и другое может быть найдено, если известны коэффициенты Маргулеса α_2, α_3, β_2 и β_3. Метод нахождения этих коэффициентов был описан ранее [1].

Иллюстрируем сказанное на следующих четырех примерах, описанных ранее [2]:

1. $CH_3J + CHCl_3$ — система, близкая к идеальной
2. $CH_3J + CH_3COCH_3$ — сильное положительное отклонение от закона Рауля. Имеется азеотропа.
3. $CH_2(OCH_3)_2 + CHCl_3$ — сильное отрицательное отклонение от закона Рауля. Имеется азеотропа.
4. $CH_3J + (C_2H_5)_2O$ — положительное отклонение от закона Рауля. Азеотропы нет.

Числовые данные приведены в табл. 1, 2, 3 и 4 и изображены на графике рис. 1.

Таблица 1

$CH_3J + CHCl_3$	$P_1 = 588,1$			$P_2 = 296,4$				$t = 35°$			
x'_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{P_1}{P_1 x'_1}$	1,132	1,082	1,058	1,022	1,007	0,9977	0,9942	0,9942	0,9961	0,9984	1,000
$\frac{P_1}{P_1(1-x'_1)}$	0,5040	0,5053	0,5093	0,5119	0,5219	0,5084	0,5184	0,5220	0,5184	0,5118	0,5001

Таблица 2

$CH_3J+CH_3COCH_3$	$P_1=588,1$			$P_2=344,5$				$t=35°$			
x'_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{P_1}{P_1 x'_1}$	1,900	1,787	1,660	1,531	1,403	1,289	1,193	1,111	1,051	1,014	1,000
$\frac{P_2}{P_1(1-x'_1)}$	0,586	0,588	0,596	0,613	0,642	0,688	0,737	0,863	1,020	1,252	1,618

Таблица 3

$CH_2(OCH_3)_2+CHCl_3$	$P_1=585,0$			$P_2=296,4$				$t=35°$			
x'_1	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{P_1}{P_1 x'_1}$	0,374	0,455	0,542	0,630	0,715	0,795	0,865	0,923	0,966	0,991	1,000
$\frac{P_2}{P_1(1-x'_1)}$	0,505	0,501	0,486	0,463	0,448	0,397	0,357	0,317	0,277	0,239	0,203

Таблица 4

$CH_3J + (C_2H_5)_2O$			$P_1 = 588{,}1$			$P_2 = 775{,}5$			$t = 35°$		
x_1'	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\frac{P_1}{P_1 x_1'}$	1,204	1,241	1,248	1,233	1,200	1,158	1,113	1,070	1,034	1,009	1,000
$\frac{P_2}{P_1(1-x_1')}$	1,318	1,320	1,318	1,321	1,341	1,380	1,451	1,563	1,734	1,934	2,368

В этих таблицах, как и в дальнейшем, компоненты нумеруются в порядке их написания в системе; так, например, в табл. 1 первым компонентом будет иодметил, а вторым — хлороформ.

Система 1, равновесная диаграмма которой изображена на рис. 2, очень близко подходит к идеальным системам, и поэтому кривые для этой системы, изображенные на рис. 1 сплошными линиями, на большей части своего протяжения практически горизонтальны, как этого и следовало ожидать.

Системы 2 и 3, равновесные диаграммы которых изображены на рис. 3 и 4, имеют экстремум в максимуме и в минимуме, что резко сказалось на типе кривых рис. 1. Во второй системе кривые рис. 1 (состоящие из тире) круто падают и поднимаются, пересекаясь в точке A и образуя азеотропу с $x_1 = 0{,}81$, что вполне соответствует опыту. Из рис. 3 видно, что экстремальную точку определить по кривой общего давления пара значительно труднее, чем точку пересечения A на рис. 1.

То же самое можно сказать и относительно третьей системы. Кривые рис. 1 (состоящие из тире и точек) пересекаются при $x_1 = 0{,}14$, по кривой же общего давления пара вообще неясно положение точки минимума.

Рис. 1

Система 4, равновесная диаграмма которой представлена на рис. 5, приведена в качестве примера положительного отклонения от закона Рауля, но не образующая азеотропы, хотя на диаграмме рис. 5 трудно утверждать, что азеотропа отсутствует при малых значениях x_1. Кривые рис. 1 для этой системы (тире и две точки) четко показывают, что азеотропизм отсутствует.

Приведенные четыре примера далеко не охватывают всех возможных типов систем, но вполне достаточно подтверждают высказанные вначале положения.

В качестве примера практического применения описываемого метода можно привести анализ опытных данных для смеси этилового спирта с водой.

В Справочнике Технической энциклопедии [3] по данным разных авторов приводятся опытные значения по парциальным давлениям компонентов в смеси для 20, 40, 55 и 75°. Из рассмотрения таблиц следует, что при 40, 55 и 75° экстремальных точек на кривых общего давления пара нет.

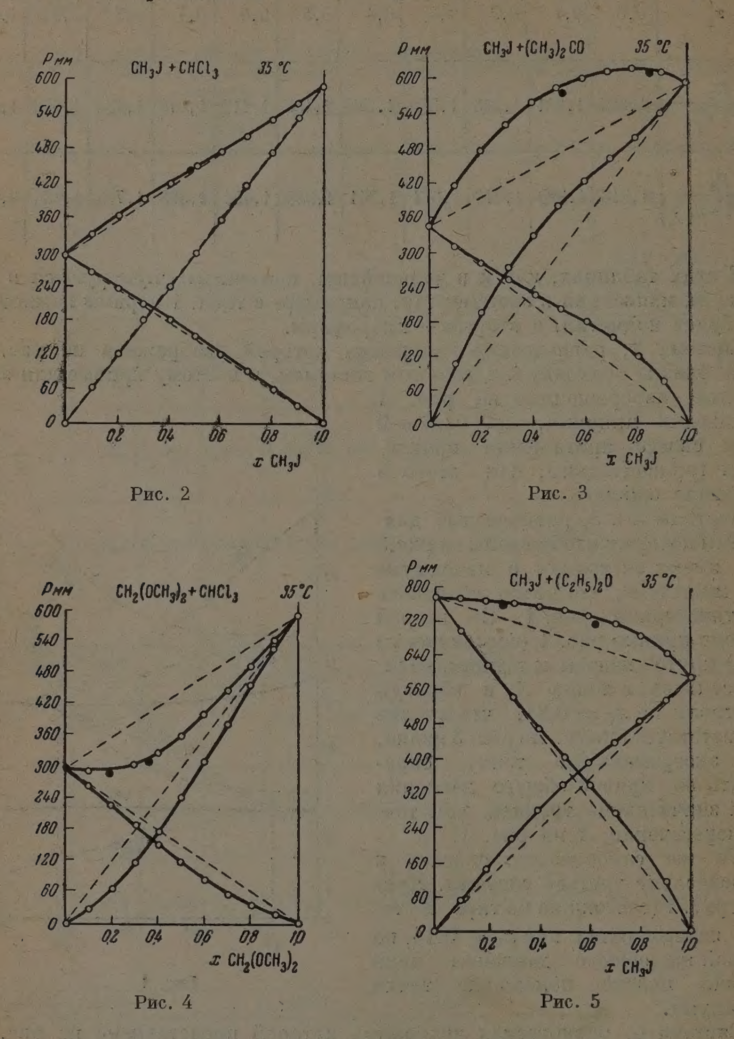


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 4

Рис. 5

Следовательно, нет и азеотропных смесей. При 20° имеется максимум для смеси, содержащей 98% весовых спирта. Однако, с одной стороны, этот максимум возвышается над 100% спиртом всего на 0,6 мм рт. ст.; с другой стороны, анализ кривых общего давления пара при 40, 55 и 75° с несомненностью показывает, что данные для 98% спирта не согласуются с таковыми для остальных концентраций, следовательно, имеет место вторая причина сомневаться в наличии максимума при 20° для 98% раствора. Применяя предлагаемый метод, можно убедиться, что действительно при 20° существует азеотропная смесь состава 95,5% молярных, а при более высоких температурах азеотропизм не наблюдается.

Таблица 5

$C_2H_5OH + H_2O$		$P_1 = 43,6$			$P_2 = 17,5$			$t = 20°$			
x_1'	0,0	0,0416	0,0891	0,1436	0,2063	0,2813	0,3698	0,4772	0,6101	0,7787	1,0000
$\frac{P_1}{P_1 x_1'}$	5,106	3,694	3,243	2,731	2,295	1,916	1,588	1,346	1,073	1,054	1,000
$\frac{P_2}{P_1 (1-x_1')}$	0,4014	0,4020	0,4004	0,4043	0,4250	0,4628	0,5133	0,5745	0,6648	0,7773	1,086

Таблица 6

$C_2H_5OH+H_2O$		$P_1=134$			$P_2=54,3$			$t=40°$			
x_1'	0,0	0,0416	0,0891	0,1436	0,2068	0,2813	0,3698	0,4772	0,6101	0,7787	1,000
$\frac{P_1}{P_1 x_1'}$	4,442	4,826	3,643	2,843	2,254	1,809	1,510	1,295	1,123	1,020	1,0000
$\frac{P_2}{P_1 (1-x_1')}$	0,4052	0,4017	0,3900	0,4025	0,4281	0,4631	0,5082	0,5781	0,6873	0,8330	0,9699

Таблица 7

$C_2H_5OH+H_2O$		$P_1=283$			$P_2=117$			$t=55°$			
x_1'	0,0	0,0416	0,0891	0,1436	0,2068	0,2813	0,3698	0,4772	0,6101	0,7787	1,0000
$\frac{P_1}{P_1 x_1'}$	4,942	5,037	3,744	2,824	2,234	1,796	1,487	1,277	1,116	1,016	1,000
$\frac{P_2}{P_1(1-x_1')}$	0,4134	0,4080	0,4034	0,4146	0,4401	0,4784	0,5294	0,6022	0,7034	0,8383	0,9099

Таблица 8

$C_2H_5OH+H_2O$		$P_1=667$			$P_2=287$			$t=75°$			
x_1'	0,0	0,0416	0,0891	0,1436	0,2068	0,2813	0,3698	0,4772	0,6101	0,7787	1,0000
$\frac{P_1}{P_1 x_1'}$	5,337,	5,190	3,682	2,810	2,211	1,791	1,480	1,273	1,116	1,015	1,000
$\frac{P_2}{P_1(1-x_1')}$	0,4303	0,4317	0,4296	0,4446	0,4631	0,5028	0,5593	0,6422	0,7358	0,8826	0,9069

Все сказанное приведено в табл. 5, 6, 7 и 8 и на диаграмме рис. 6.

По смыслу расчета требуется концентрации представлять в молярных долях, что в таблицах и сделано; кроме того, в таблицах не приводятся данные для 98% по весу раствора, по причине сомнений в их правильности. Диаграмма приводится не полностью, взят только тот ее участок, который нас непосредственно интересует.

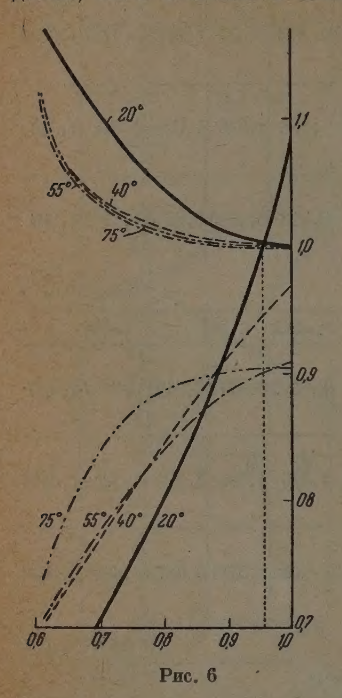


Рис. 6

О вероятности двойного азеотропизма

Описанный метод нахождения азеотропной точки дает возможность оценить вероятность наличия азеотропизма.

На графике рис. 7 построены горизонтальные прямые AB и CD по уравнениям (3). Если имеют место отклонения от закона Рауля, то эти прямые будут искривляться и поворачиваться вокруг точек B и D.

Пусть имеет место положительное отклонение от закона Рауля. В этом случае искривление и поворот линий заставят точки A и C скользить вверх по ординатам. При своем движении вверх точка A совпадает с точкой D, и здесь кривая AB впервые пересечется с кривой CD. Для нашей цели совершенно безразлично, произойдет ли это пересечение за счет только искривления прямой AB, или только за счет ее поворота вокруг B, или по обеим причинам сразу, важно то, что точка A пришла в точку D, а следить за ее перемещением мы вправе по любому параметру. Практически удобнее иметь дело с углом α, под которым виден отрезок ординаты, пройденный точкой A.

Пусть при α_0 точка A совпала с точкой D, тогда при всех углах, больших чем α_0, линии AB и CD пересекутся, и система будет иметь азеотропу. При этом поведение прямой CD совершенно безразлично, так как точка D не подвижна.

Угол α равновозможен в пределах от $\alpha = -90°$ до $\alpha = +90°$, если для горизонтальной линии принять $\alpha = 0°$. Таким образом полное возможное изменение угла α составит 180°. Угол β, в пределах которого осуществляется пересечение кривых, равен $(90-\alpha)°$. Тогда вероятность пересечения кривых будет равна отношению угла β к 180°.

Для возникновения азеотропы безразлично, будет ли отклонение положительным и кривая AB пересечет кривую CD, или отклонение будет отрицательным и кривая CD пересечет кривую AB. Поэтому для подсчета полной вероятности пересечения кривых надо ввести множитель 2.

Следовательно, полная вероятность азеотропизма будет

$$S = \frac{\beta}{180} \cdot 2 = \frac{90-\alpha_0}{90}. \quad (4)$$

Угол α_0 может быть определен из его тангенса

$$\operatorname{tg} \alpha_0 = \frac{\frac{P_2}{P_1} - 1}{1} = \frac{P_2 - P_1}{P_1}, \quad (5)$$

при этом предполагается, что $P_2 > P_1$.

В табл. 9 приведены результаты подсчета вероятности азеотропизма для 14 двойных систем, взятых случайно на выборку, без учета каких-либо особых соображений.

Из табл. 9 четко видно, что там, где вероятность мала (система 1, 2, 5, 6), азеотропизм действительно не наблюдается, там, где она велика (системы 3, 8, 12, 14), там есть и азеотропы. В тех же системах, где вероятность близка к 0,5, азеотропы встречаются и отсутствуют, хотя вероятность их образования одинакова (системы 4 и 10, 7, 9 и 13).

Таким образом, можно считать, что формулы (4) и (5) для подсчета вероятности возникновения азеотропы в данной системе себя оправдывают.

Из формул (4) и (5) можно получить некоторые следствия.

Следствие 1. Если $P_1 = P_2$, то $\alpha_0 = 0$ и $S = 1$, т. е. достоверность. Это значит, что при равенстве давлений пара обоих чистых компонентов азеотропизм неизбежен. Как уже указывалось ранее, для идеальных систем обе прямые совпадают, и азеотропными будут смеси всех концентраций. Для остальных систем необходимо должно иметь место пересечение кривых, а это, при условии $P_1 = P_2$, возможно только при отклонении в поведении компонентов в одну сторону, т. е. либо положительное, либо отрицательное. В. А. Киреев [4] также указывает на большую вероятность азеотропизма при малой разности $P_2 - P_1$.

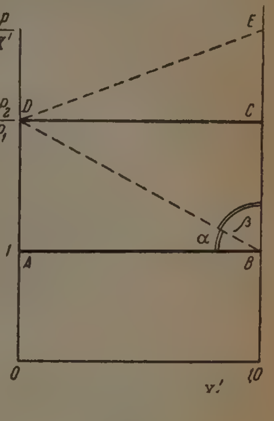


Рис. 7

Таблица 9

№ системы	Система	t°C	P_1	P_2	S	Азеотропа по данным опыта
1	$H_2O + CH_3COCH_3$	60	149	860	0,13	Нет
2	$C_6H_6 + CS_2$	30	120,6	431,7	0,23	»
3	$CH_3COCH_3 + CS_2$	30	280,1	431,7	0,68	Есть
4	$CHCl_3 + CH_3J$	35	296,4	588,1	0,50	Нет
5	$C_6H_6 + CH_3J$	35	150,1	588,1	0,20	»
6	$C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2$	35	150,1	585,0	0,20	»
7	$CH_3COCH_3 + CH_2(OCH_3)_2$	35	346,4	585,0	0,62	»
8	$CS_2 + CH_3J$	35	518,1	588,1	0,92	Есть
9	$CH_3COCH_3 + CH_3J$	35	346,4	588,1	0,61	»
10	$CHCl_3 + CH_2(OCH_3)_2$	35	296,4	585,0	0,50	»
11	$C_6H_6 + CH_3COCH_3$	25	97,5	227,5	0,41	Нет
12	$CHCl_3 + CH_3COCH_3$	35	296,4	346,4	0,90	Есть
13	$CHCl_3 + CS_2$	35	296,4	518,1	0,60	Нет
14	$CS_2 + CH_2(OCH_3)_2$	35	518,1	585,0	0,91	Есть

Следствие 2. Поскольку при выводе формул (4) и (5) никаких ограничений на взаимное расположение кривых не налагалось, то необходимость (по следствию 1) в отклонении обоих компонентов от закона Рауля в одну сторону является общим требованием.

Следствие 3. Если $P_1 = 0$, то $\alpha_0 = 90°$ и $S = 0$. Это значит, что при наличии одного нелетучего компонента азеотропизм невозможен. Это обстоятельство очевидно без всякого вывода, но это следствие приводится здесь только как дополнительная иллюстрация согласованности уравнений вероятности (4) и (5) с действительностью.

Следствие 4. Азеотропизм тем вероятнее, чем выше давление насыщенного пара чистых компонентов.

По уравнению (4) при неизменной разности $P_2 - P_1 \alpha_0$ будет тем меньше, чем больше P_1, следовательно, вероятность будет больше. Одинаковая вероятность будет получаться при значительно большей разности $P_2 - P_1$, если давления высоки, а так как большая разность встречается сравнительно редко, то вероятность при высоких давлениях будет больше.

Все сказанное иллюстрируется табл. 10.

Таблица 10

P_1	P_2	$P_2 - P_1$	$\operatorname{tg} \alpha_0$	α_0	S
10	20	10	1	45	0,5
500	1000	500	1	45	0,5
500	510	10	0,02	1,1	0,987

Таблица 11

Система $CHCl_3 + CS_2$

t°C	P_1	P_2	S
35	296,4	518,1	0,60
70	1042	1552	0,71
100	2428	3325	0,77
150	7280	9096	0,84

Следствие 5. С повышением температуры вероятность азеотропизма для данной системы должна возрастать. С повышением температуры возрастает давление насыщенных паров компонентов, а это, по предыдущему, увеличивает вероятность азеотропизма.

Примером может служить табл. 11.

Из табл. 11 видно, что вероятность азеотропизма с температурой растет, и если данная система, изученная только при 35°, не образует азеотропы, то, судя по данным табл. 9, при 150° она, вероятно, азеотропна.

Наоборот, система из ацетона с сероуглеродом, ставшая классическим примером азеотропизма, при понижении температуры должна терять способность к образованию азеотропы.

Таблица 12

Система $CH_3COCH_3 + CS_2$

t°C	P_1	P_2	S
+30	280,1	431,7	0,68
—10	38,7	78,8	0,49
—30	11,2	26,2	0,41
—50	2,4	7,1	0,30
—70	0,34	1,6	0,17

Сказанное приведено в табл. 12.

Из приведенной таблицы следует, после сравнения ее с табл. 9, что до —30° азеотропизм еще может быть, но при —50°, а в особенности при —70° система, повидимому, превращается в неазеотропную. К сожалению, опытных данных пока не существует, и потому проверить правильность расчета не представляется возможным.

Это следствие интересно еще тем, что подтверждает мнение В. А. Киреева [5], Д. П. Коновалова [6], М. С. Вревского [7] и некоторых других исследователей о том, что азеотропная смесь не представляет собой неустойчивого химического соединения, как это полагают некоторые авторы. В самом деле, трудно представить себе, чтобы неустойчивые соединения проявляли бо́льшую склонность к своему образованию при повышенных температурах.

Формулы (4) и (5) дают возможность подсчитать вероятность наличия азеотропы у данной конкретной пары жидкостей. Очевидно, что вероятность азеотропизма вообще, как явления, в двойных системах будет определяться наиболее вероятным значением α_0.

Оценим пределы возможного изменения α_0. Нижний предел, при $P_1 = P_2$, будет $\alpha_0 = 0$. Как уже указывалось, нет смысла говорить об

азеотропизме при $P_1 = 0$, который можно было бы рассматривать как верхний предел.

Для нахождения верхнего предела обратимся к опыту. Очевидно, что верхний предел будет лежать при максимальной разности $P_2 - P_1$. Из известных жидкостей большее значение P_2 будем иметь в случае воды при критической температуре 374° С. Тогда $P_2 = 217{,}7$ атм. Второе вещество должно обладать весьма малым давлением пара. Для этой цели можно взять глицерин, температура кипения которого 290° С. Для глицерина, кроме $P^{290} = 760$ мм, известно еще $P_1^{100} = 64$ мм. Пользуясь уравнением Клапейрона — Клаузиуса, можно подсчитать давление пара глицерина при 374° С. Последнее оказалось равным $P_1 \approx 1{,}9$ атм. Тогда верхний предел $\alpha_0 = 89{,}5°$.

Из приведенного подсчета видно, что верхний предел близок к 90°. Не будет большой погрешности принять его равным 90°.

Итак, α_0 изменяется в пределах от 0 до 90°. Можно было бы, просчитав α_0 для большого количества систем, определить ее наиболее часто встречающиеся значения, но можно рассуждать и другим образом.

Задача сводится к установлению распределения значений α_0 по всему возможному интервалу. Как всегда в подобных случаях, крайние значения должны встречаться редко. Наиболее часто должны встречаться средние значения, поэтому не будет большой ошибкой принять за наиболее вероятную величину $\alpha_0 = 45°$.

В действительности эта величина должна быть несколько меньше 45°, так как малые разности должны встречаться несколько чаще, чем большие, и, как известно, кривая распределения не совсем симметрична, а ее максимум смещен несколько в сторону меньших значений. Поэтому весьма возможно, что наиболее часто встречающееся, а потому и наиболее вероятное значение α_0, будет не 45°, а 40°. Но данных для суждения об этом нет, поэтому целесообразно принять $\alpha_0 = 45°$.

Тогда

$$S = \frac{90-45}{90} = 0{,}5 \text{ или } 50\%.$$

Это значит, что азеотропизм в двойных системах—явление не редкое и должен наблюдаться примерно у половины всех двойных смесей.

Хорсли [6] собрал данные по 8372 двойным системам, из них азеотропны 4492, что составляет 53,7%.

Цифра достаточно хорошо совпадает с приведенной выше рассчитанной. Совпадение было бы полное, если бы принять $\alpha_0 = 41{,}7°$, но, как уже указывалось, оснований для этого нет.

О вероятности тройного азеотропизма

В предыдущем разделе был описан геометрический метод подсчета вероятности азеотропизма в двойных смесях. Поскольку этот метод в двойных смесях привел к желаемому результату, есть основания предполагать, что он окажется приемлемым и для тройных смесей.

Если при решении задачи для двойных систем можно было делать геометрические построения на плоскости, то для тройных систем требуются уже пространственные построения. Основой построения будет служить трехгранная призма, установленная вертикально на координатном треугольнике.

Так же как и в двойных системах, по вертикали призмы будем откладывать величину $\frac{p'}{P_1 x'}$ и начнем свое рассмотрение с идеальных систем. Для идеальной системы справедливо по предыдущему

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = 1 = \text{const}, \quad \frac{p_2}{P_1 x_2'} = \frac{P_2}{P_1} = \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{p_3}{P_1 x_3'} = \frac{P_3}{P_1} = \text{const}.$$

Это будут горизонтальные плоскости, проходящие в призме на высотах, равных

$$h_1 = 1, \; h_2 = \frac{P_2}{P_1} \;\text{ и }\; h_3 = \frac{P_3}{P_1}.$$

Не нарушая общности рассуждений, для удобства и конкретности примем:

$$P_1 < P_2 < P_3.$$

На рис. 8 эти плоскости изображены пунктирными граничными прямыми. Каждая из этих плоскостей имеет по одной неподвижной точке, соответствующей чистому компоненту. Эти точки следующие: A — для нижней плоскости, D — для средней и G — для верхней.

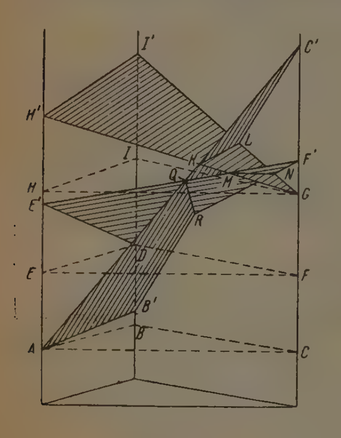


Рис. 8

Граничные прямые, выходящие из этих точек, соответствуют уже описанным ранее прямым в двойных системах. Так, прямые AC и GH относятся к системе из 1 и 3 компонентов, прямые AB и DE—к системе из 1 и 2 компонентов и прямые DF и GI — к системе из 2 и 3 компонентов. Остальные три прямые: BC, EF и HI являются только ограничивающими плоскость.

При отклонениях от закона Рауля плоскости могут искривляться, превращаясь в более или менее сложные поверхности, и могут вращаться вверх и вниз вокруг своей неподвижной точки. Явление то же, что и в двойных смесях, только осложненное тем, что происходит в пространстве и с пространственной фигурой, а не на плоскости с плоскостной линией.

Чтобы при расчете охватить все типы, надо допустить возможность, как это было сделано с двойными системами, для поверхностей вращаться неограниченно вверх и вниз около неподвижной точки и поворачиваться вокруг оси, проходящей через неподвижную точку и противоположную сторону (конечно, все это в пределах призмы). Граничные кривые представляют собою графики

$$a = f(x').$$

Применим прием, использованный в двойных системах, а именно: будем следить за движением точек по осям по изменению угла, под которым они видны из неподвижных точек. Это значит, что поверхности можно заменить плоскостями.

Как уже указывалось, для тройной азеотропной точки справедливо

$$\frac{p_1}{P_1 x_1'} = \frac{p_2}{P_1 x_2'} = \frac{p_3}{P_1 (1 - x_1' x_2')}.$$

Графически это значит, что все три плоскости должны пересечься и иметь одну общую точку пересечения в пределах призмы.

Пусть в результате отклонения от закона Рауля все три плоскости переместились и заняли новое положение (рис. 8). Точка B перешла в B'; точка C — в C'; точка E — в E'; точка F — в F'; точка H — в H' и точка I—в I'. Все три плоскости пересеклись по линиям KL, MN и QR. Однако

общей точки пересечения всех трех плоскостей нет, следовательно, нет и тройной азеотропы. Есть две двойных азеотропы в точке K между 1 и 3 компонентами и в точке N между 2 и 3 компонентами. Точки пересечения Q, L, M, R не являются азеотропными, так как одна из пересекающихся линий есть замыкающая, а не график функции $a = f(x')$.

Для того чтобы оценить вероятность тройного азеотропизма, можно рассуждать следующим образом. Две плоскости пересекутся в пределах призмы, если пересечется одна пара граничных линий этих плоскостей, причем в данном случае безразлично, какие линии будут партнерами в этой паре: будут ли это две основные линии, или одна из них будет замыкающая. Вероятность такого пересечения линий, а следовательно, и плоскостей, уже была обсуждена и принята равной примерно 0,5.

Таким образом, вероятность пересечения 1 и 2 плоскостей равна 0,5; 2 и 3 плоскостей, — тоже 0,5 и 1 плоскости с 3, — тоже 0,5. Вероятность же одновременного пересечения в пределах призмы попарно всех трех плоскостей будет равна произведению вероятностей всех этих трех независимых событий.

Рис. 9

Однако наличие одновременного пересечения попарно всех трех плоскостей еще не обуславливает необходимости наличия, в пределах призмы, точки встречи всех трех плоскостей. Как известно, если три плоскости взаимно пересекаются, то существует точка, в которой все три плоскости встречаются и которая лежит в месте встречи трех прямых линий — следов пересечения каждой пары плоскостей. В одном только случае — при параллельности всех прямых — эта точка находится в бесконечности. Следовательно, эта точка может быть определена как точка пересечения двух прямых линий, образовавшихся при пересечении двух пар плоскостей и, поскольку эти прямые пересекаются, обе они лежат в одной плоскости.

Из сказанного следует, что задачи нахождения вероятности того, что точка пересечения всех трех плоскостей находится в пределах призмы, сводится к задаче нахождения вероятности попадания точки пересечения двух прямых в пределах плоскости, размещенной внутри призмы.

К сожалению, не удается достаточно строго оценить эту вероятность. В первом приближении можно рассуждать так. Обе прямые могут занимать по отношению друг к другу положение под любым углом от 0 до 90°.

Для того чтобы осуществилось нужное нам пересечение, угол между прямыми должен лежать в пределах, определяемых взаимным расположением прямых. Эти прямые могут быть спроектированы на координатный треугольник, и проекции их также должны пересечься в пределах треугольника. Поэтому вместо самих прямых можно рассматривать их проекции. Это и сделано на рис. 9. Для простоты рассуждений положим, что обе прямые DE и FG параллельны друг другу и стороне треугольника AB. Прямая FG имеет возможность поворачиваться вокруг точки F на 180°, но только в пределах угла DFE, равного α_0, она обязательно пересекает прямую DE в пределах треугольника. Ввиду параллельности FG и AB угол $CFG = 60°$, тогда $\alpha_0 = 120 - \beta$ и вероятность пересечения прямых

$$S' = \frac{120 - \beta}{180}.$$

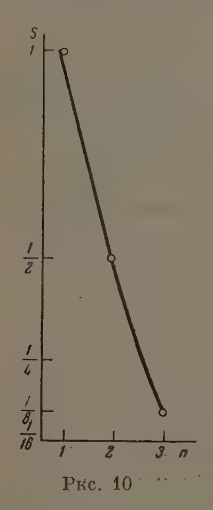
Чем ближе к точке C расположена прямая FG, тем больше угол β приближается к 60°, можно считать, что в пределе он достигает 60°. Чем

ближе прямая FG находится к прямой DE, тем больше угол β приближается к 0° и при совпадении прямых достигает 0°.

Используя тот же прием, который был применен при обсуждении вероятности пересечения прямых в двойных системах, можно принять как наиболее вероятный угол β среднее значение из предельных, т. е. положить наиболее вероятное $\beta = 30°$. Тогда вероятность пересечения прямых будет

$$S' = \frac{120-30}{180} = 0,5.$$

Если прямые не параллельны, то расчет чрезвычайно затрудняется. Из графика рис. 9 видно, что при положении прямой по GH вероятность



Ркс. 10

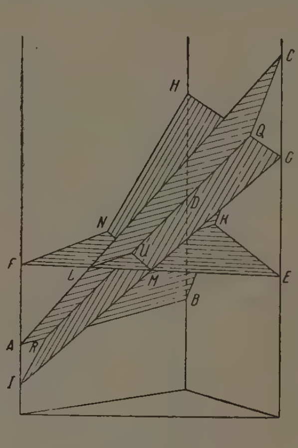


Рис. 11

несколько возрастает, так как $\alpha_0' > \alpha_0$, но при положении прямой по GI вероятность падает, так как $\alpha_0'' < \alpha_0$. Таким образом, имеем примерно равные шансы на увеличение и на уменьшение вероятности, поэтому, как выше и указывалось, в первом приближении этим методом можно воспользоваться и принять $S' = 0,5$.

Тогда вероятность тройного азеотропизма можно подсчитать так. Из всех предыдущих рассуждений следует, что если потребовать одновременного пересечения двух пар плоскостей и пересечения линий пересечения этих двух пар плоскостей в пределах призмы, то азеотропизм неизбежен. Последнее требование включает в себя и требование пересечения прямых. Все эти три условия независимы, и поэтому вероятность тройного азеотропизма будет равна произведению вероятностей выполнения всех трех условий

$$S = 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 = 0,125, \text{ или } 12,5\%.$$

Полученная цифра, конечно, приближенная в силу всех тех оговорок, которые пришлось сделать выше, однако она должна быть недалека от истины.

Найденная величина вероятности тройного азеотропизма, а также приемы, использованные для ее получения, дают возможность сделать некоторые выводы.

С л е д с т в и е 1. Если азеотропизм понимать как свойство данной жидкости образовывать пар одинакового с ней состава, то в этом смысле

условно можно считать однокомпонентную систему тоже азеотропной с вероятностью азеотропизма

$$S = 1.$$

Тогда можно построить график $S = f(n)$, где n — число компонентов в системе.

Такой график представлен на рис. 10. Экстраполируя на четвертый компонент, уже по виду графика можно судить, что вероятность четверного азеотропизма достаточно мала. Кривая, представленная на рис. 10, хорошо описывается следующим уравнением:

$$S = 2^{-\frac{n(n-1)}{2}},$$

по которому вероятность четверного азеотропизма должна бы быть равной

$$S_4 = 1{,}56\%, \text{ а } S_5 \approx 0{,}1\%.$$

Следствие 2. Графический метод подсчета вероятности тройного азеотропизма приводит к следующему положению, идущему вразрез принятому представлению о связи тройной азеотропы с двойными. Тройная азеотропа может образоваться и тогда, когда двойных азеотроп в системе нет.

В самом деле. На рис. 11 такой случай изображен. Азеотропная точка U получилась в результате пересечения прямых KL, MN и QR, причем ни одна из точек K, L, M, N, Q, и R не является азеотропной, так как образовалась от пересечения одной прямой, изображающей $a = f(x')$, и другой, прямой, только замыкающей плоскость.

Вероятность такого азеотропизма ничем не отличается от вероятности его при наличии двойных азеотроп.

Выводы

1. Желательно наличие и состав азеотропных смесей определять не графически по экстремальным точкам на кривой общего давления пара, а методом более объективным, более чувствительным и меньше зависящим от ошибок отдельных наблюдений.

2. Предлагается метод, удовлетворяющий поставленным требованиям.

3. Применение метода иллюстрируется на примере четырех двойных смесей.

4. Метод практически применяется к анализу диаграммы равновесия этилового спирта с водой.

5. Описан геометрический метод подсчета вероятности наличия азеотропизма для данной двойной системы по давлениям насыщенного пара двух чистых компонентов.

6. Установлена неизбежность азеотропизма при равенстве давлений насыщенного пара обоих компонентов и необходимость одинаковозначного отклонения у обоих компонентов от закона Рауля.

7. Азеотропизм тем вероятнее, чем выше давление пара чистых компонентов.

8. Изменение температуры может как вызвать азеотропизм, так и уничтожить его.

9. Азеотропизм в двойных смесях должен встречаться примерно у 50% всех систем.

10. Предложен графический метод подсчета вероятности возникновения тройного азеотропизма.

11. Есть основания предположить о весьма малой вероятности четверного и высших азеотропизмов.

12. Показана возможность возникновения тройного азеотропизма при отсутствии в системе двойных азеотроп.

Поступила
13.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **13**, 119, 1939; **14**, 562, 1940.
2. Н. Д. Литвинов, Журн. физ. химии, **14**, 782, 1940.
3. Справочн. Технич. энциклоп., т. 5, 454, 1930.
4. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **14**, 1469, 1940.
5. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, **15**, 481, 1941.
6. Д. П. Коновалов, Об упругости пара растворов, Изд-во АН СССР, Ленинград, 1928.
7. М. С. Вревский, ЖРФ-ХО, **42**, 15 и 702, 1910.
8. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ГИИЛ, М., 1951.

НАПРАВЛЕННЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ С УЧАСТИЕМ *f*-ЭЛЕКТРОНОВ

М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина

Применение метода теории групп позволило найти из каких s, p, d-электронов могут быть получены линейные комбинации атомных орбит с различными симметриями для координационных чисел от двух до восьми [1, 2].

Направленные валентности с участием f-электронов не были затронуты. В настоящей работе мы исследовали направленные валентности с участием f-электронов. Сущность метода изложена нами в одной из предыдущих работ [3].

Угловые части f-функции имеют следующий вид (функции нормированы к 4π).

$$f_{z^3} = f_{30} = \frac{3\sqrt{7}}{2}\left(\frac{5}{3}\cos^3\vartheta - \cos\vartheta\right);$$

$$f_{xz^2} = f_{3+1} = \frac{\sqrt{42}}{4}\sin\vartheta\,(5\cos^2\vartheta - 1)\cos\varphi;$$

$$f_{yz^2} = f_{3-1} = \frac{\sqrt{42}}{4}\sin\vartheta\,(5\cos^2\vartheta - 1)\sin\varphi;$$

$$f_{z(x^2-y^2)} = f_{3+2} = \frac{\sqrt{105}}{4}\sin 2\vartheta\sin\vartheta\cos^2\varphi;$$

$$f_{xyz} = f_{3-2} = \frac{\sqrt{105}}{4}\sin 2\vartheta\sin\vartheta\sin^2\varphi;$$

$$f_{x(x^2-y^2)} = f_{3+3} = \frac{\sqrt{70}}{4}\sin^3\vartheta\cos^3\varphi;$$

$$f_{y(x^2-y^2)} = f_{3-3} = \frac{\sqrt{70}}{4}\sin^3\vartheta\sin^3\varphi.$$

Мы определили направления максимальной концентрации и максимальные значения f-функций.

Для f_{z^3}-функций электронное облако сконцентрировано вдоль оси z. Максимальное значение функции равно 2,646.

Максимальные значения функций f_{xz^2} и f_{yz^2} равны 2,231, причем два направления максимальной концентрации электронного облака расположены в плоскостях xz и yz и составляют с осью z угол в 30°55′.

Для функции $f_{z(x^2-y^2)}$ имеются четыре направления максимальной концентрации электронного облака. Два из них расположены в плоскости xz, а два в плоскости yz. Все эти направления составляют с осью z угол в 54°44′. Четыре направления максимальной концентрации функции f_{xyz} расположены в плоскостях, являющихся биссекторами углов xoy. Максимальные значения этих функций равны 1,972.

Для функции $f_{x(x^2-y^2)}$ и $f_{y(x^2-x^2)}$ три направления максимальной концентрации электронного облака расположены в плоскости xy и составляют друг с другом угол в 60°. Направления максимальной концентрации функции $f_{x(x^2-y^2)}$ смещены относительно функций $f_{y(x^2-y^2)}$ на угол в 30°. Максимальные значения функции равны 2,091.

Координационное число	Симметрия	Расположение σ-орбит	Электронная конфигурация
2	$D_{\infty h}$	Линейная	fs, fd
	C_{2v}	Треугольная	fp, f^2
	D_{3h}	Симметричная плоская (правильный треугольник)	f^2s, f^2d, fp^2, fd^2, f^3
3	C_{3v}	Трехгранная пирамида (центральный атом в вершине)	f^2p, f^2s, f^3, f^2d
	C_{2v}	Несимметричная плоская (равнобедренный треугольник)	fsp, fdp, fds, f^2p, f^2s
4	T_d	Тетраэдрическая	f^3s, fp^3, fd^3, f^4
	D_{4h}	Плоская симметричная (квадрат)	f^2ds, f^2d^2
	C_{3v}	Неправильный тетраэдр	fsp^2, fd^2s, fd^2p, fdp^2, f^2sp, f^2dp, f^2p^2, f^3p, f^3d, f^2ds, f^2d^2
	C_{4v}	Четырехугольная пирамида (центральный атом в вершине)	fsp^2, fd^2s, f^2dp, fd^2p, f^3p, f^2p^2, fdp^2, f^3d
	C_{2v}	Конфигурация типа $TeCl_4$ (два присоединенных атома на одной линии с центральным и два в плоскости, перпендикулярной к этой линии)	$fdsp$, fsp^2, fd^2s, fdp^2, fd^3p, f^2sp, f^2dp, f^2p^2, f^3p, f^3d
5	D_{3h}	Бипирамида	fsp^3, fd^2sp, $fdsp^2$, fd^3s, fdp^3, fd^3p, f^2dsp, f^2sp^2, f^2d^2s, f^2dp^2, f^2d^3, f^3ds, f^3sp, f^3dp, f^4d, f^4s
	C_{4v}	Четырехугольная пирамида (центральный атом в центре)	fd^2p^2, fd^4, f^2p^3, f^2d^2p, f^3d^3, f^4p, fsp^3, fd^2sp, $fdsp^2$, fd^3s, fd^3p, fdp^3, f^2dsp, f^2sp^2, f^2d^2s, f^2dp^2, f^2d^3, f^3ds, f^2sp, f^3dp, f^4s, f^4d
	C_{5v}	Пятиугольная пирамида (центральный атом в вершине)	f^3p^2, f^5, fd^2p^2, f^2p^3, fd^4, f^2d^2p, f^2d^2s, f^2sp^2, f^2dp^2, f^2d^3, f^3d^2, f^4p, f^4s, f^4d
	D_{5h}	Плоская симметричная (правильный пятиугольник)	f^2sp^2 f^2dp^2, f^2d^2s, f^2d^3, f^4s, f^4d
6	O_h	Октаэдр	f^3d^2s
	D_{3d}	Трехгранная антипризма	fd^2sp^2, fd^3p^2, f^2d^2sp, f^2d^3p, f^3d^3
	D_{3h}	Трехгранная призма	fd^4s, fd^2p^3, fd^4p, fd^5, f^2sp^3, f^2dp, f^2d^4, $f^2d^2p^2$, f^3sp^2, f^3dp^2, f^3p^3, f^3d^2p, f^3d^3, f^4sp, f^4dp, f^4p^2, f^4d, f^5s, f^5p, f^5d, f^6, fd^2sp^2, f^2d^2sp, fd^3p^2, f^2d^3p
	C_{3v}	Октаэдр с одной лишней орбитой, направленной к центру одной из граней	fd^2sp^3, fd^3p^3, fd^4sp, fd^5p, $f^2d^3p^2$, f^2d^5, f^3d^2sp, f^3sp^2, f^3dp^3, f^3d^3p, f^4dp^2, f^4d^3, f^5sp, f^5dp, f^6p, f^2dsp^3, f^2d^3sp, f^4dsp,
7	C_{2v}	Трехгранная призма с одной лишней орбитой, направленной к центру одной из граней	fd^5s, fd^4p^2, $f^2d^2sp^2$, f^2d^4s, f^2d^4p, $f^2d^2p^3$, $f^3d^2p^2$, f^3d^4, f^4sp^2, f^4d^2s, f^4p^3, f^5p^2, f^5d^2, f^6s, f^6d, fd^5p, fd^3sp^2, fd^3p^3, fd^2sp^2, fd^4sp, f^2d^5, f^2d^3sp, f^2dsp^3, $f^2d^3p^2$, f^3d^2sp, f^3d^3p, f^3dp^3, f^3dsp^2, f^3sp^3, f^3d^3s, f^4dsp, f^4dp^2, f^4d^3, f^5sp, f^5ds, f^5dp, f^6p
8	O_h	Куб	fd^3sp^3, f^4d^3s
	V_d (D_{2d})	Додекаэдр	fd^4sp^2, fd^4p^3, $f^2d^2sp^3$, $f^2d^3sp^2$, f^2d^4sp, $f^2d^3p^3$, $f^2d^4p^2$, f^3dsp^3, $f^3d^2sp^2$, f^3d^3sp, f^3d^4s, $f^3d^2p^3$, f^3d^4p, f^4sp^3, f^4dsp^2, f^4d^2sp, f^4d^2sp, f^4dp^3, $f^4d^2p^2$, f^4d^3p, f^4d^4, f^5dsp, f^5d^2s, f^5d^2p, f^6ds, f^6d^2

Продолжение

Координационное число	Симметрия	Расположение σ-орбит	Электронная конфигурация
	C_{2v}	Трехгранная призма с двумя лишними орбитатами, направленными к центрам прямоугольных граней	fd^5p^2, f^2d^5s, $f^3d^3p^2$, f^3d^5, f^5sp^2, f^5dp^2, f^5p^3, f^5d^3, f^6p^2, f^7p, f^7d, f^7s, fd^4sp^2, fd^4p^3, fd^5sp, $f^2d^3sp^2$, $f^2d^2sp^3$, $f^2d^4p^2$, $f^2d^3p^3$, f^2d^4sp, f^2d^5p, f^3dsp^3, $f^3d^2sp^2$, f^3d^4s, $f^3d^3p^3$, f^3d^4p, f^3d^3sp, f^4dsp^2, f^4sp^3, $f^4d^2p^2$, f^4d^3p, f^4dp^3, f^4d^4, f^4d^2sp, f^5dsp, f^5d^2s, f^5d^2p, f^6sp, f^6ds, f^6d^2, f^6dp

При преобразованиях, отвечающих различным группам симметрии, ряд f-функций разлагается на следующие неприводимые представления данных групп.

Группа C_{2v} $\quad 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2.$

» C_{3v} $\quad 2A_1 + A_2 + 2E.$

» C_{4v} $\quad A_1 + B_1 + B_2 + 2E.$

» C_{5v} $\quad A_1 + E_1 + 2E_2.$

» D_{3h} $\quad A_1' + A_2' + A_2'' + E' + E''.$

» D_{4h} $\quad A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_u.$

» D_{5h} $\quad A_2'' + E_1' + E_2' + E_2''.$

» $D_{\infty h}$ $\quad A_{2u} + E_{1u} + E_{2u} + E_{3u}.$

» $Vd\,(D_{2d})$ $\quad A_1 + A_2 + B_2 + 2E.$

» D_{3d} $\quad A_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u.$

» T_d $\quad A_1 + T_1 + T_2.$

» O_h $\quad A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}.$

Сопоставляя эти данные с известными разложениями R рядов для s, p, d и σ орбит на неприводимые представления этих групп, мы получаем наборы s, p, d, f-электронов, соответствующие различным расположениям σ-орбит.

Полученные результаты приведены в таблице.

Гибридизация с участием f-электронов для конфигураций: трехгранной антипризмы с двумя неэквивалентными тройками связей (симметрия c_{3v}), пятигранной бипирамиды (симметрия D_{5h}), трехгранной призмы с двумя лишними орбитами, направленными к центрам оснований (симметрия D_{3h}), трехгранной призмы с тремя лишними орбитами в экваториальной плоскости (симметрия D_{3h}) даны в наших предыдущих работах [3,4].

Выражаем благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Выводы

1. Найдены направления максимальной концентрации электронного облака и максимальные значения f-функций и разложения ряда f-функций на неприводимые представления различных групп симметрии.

2. Найдены направленные валентности с участием s, p, d и f-электронов для 22 расположений σ-связей при координационных числах от 2 до 9.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
14.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. G. E. Kimball, Journ. Chem. Phys. 8, 188, 1940.
2. М. Е. Дяткина, Журн. физ. химии, 20, 363, 1946.
3. М. Г. Ширмазан, М. Е. Дяткина, ДАН 77, 75, 1951.
4. М. Г. Ширмазан, М. Е. Дяткина, ДАН 82, 947, 1952.

О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ЭНТРОПИЕЙ И ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ СЛОЖНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. А. Ландия

В предыдущей работе [1] выведены простые зависимости между атомной энтропией и атомной теплоемкостью при $T = 298°$ K и постоянном объеме как для простых и бескислородных, так и сложных кислородных соединений. Уравнение для простых и бескислородных соединений имеет определенную теоретическую основу, связанную с графиками функций Дебая для теплоемкости и энтропии.

Коэффициенты уравнения зависимости между атомными теплоемкостью и энтропией сложных кислородных соединений, имеющего вид:

$$C_{v\,\text{ат}} = 4{,}9 - \frac{3{,}6}{S_{\text{ат}}}, \qquad (1)$$

были получены эмпирическим путем, хотя общий вид уравнения был предсказан из теоретических соображений. Для 97 из рассмотренных 126 соединений (см. табл. 1) расхождение рассчитанных по приведенному уравнению данных с литературными не превышает 10%, для 19 оно лежит в пределах 15% и только для 10 соединений составляет 15—19%.

Учитывая, что в число соединений, дающих расхождение выше 10%, могли попасть и такие, для которых литературные данные содержат значительные погрешности, можно считать, что уравнение (1) вполне удовлетворительно отображает зависимость между $S_{\text{ат}}$ и $C_{v\,\text{ат}}$ при 298° K.

В настоящей работе мы попытались получить теоретически более строго обоснованную зависимость между $C_{v\,\text{ат}}$ и $S_{\text{ат}}$ сложных соединений.

Ранее указывалось [1], что значительные отклонения от полученной на основе функции Дебая зависимости между $C_{v\,\text{ат}}$ и $S_{\text{ат}}$ дают именно сложные кислородные соединения, молекулы которых могут быть представлены содержащими сложные ионы кислородных кислот. При этом расчет всегда дает слишком высокие значения C_v. Ясно, что атомы сложного иона вносят в теплоемкость соединения меньшую долю теплоемкости по сравнению с атомами простых ионов. Из термодинамической зависимости

$$S = \int_0^{T_1} \frac{C_v}{T}\, dT$$

следует, что если для двух веществ сохраняется $C_{v1} > C_{v2}$, то и $S_1 > S_2$, т. е. и удельная энтропия, вносимая атомами сложного иона в энтропию соединения, должна быть меньше.

Таким образом, равное распределение энтропии между всеми атомами соединения, принятое нами при выводе расчетных формул [1], не вполне оправдано и более верным должно быть предварительное распределение энтропии между ионами.

При этом могут быть два варианта: а) равное распределение энтропии между всеми ионами независимо от заряда $\left(S_u = \frac{S_{298}}{\gamma}\right.$, где γ — число

ионов в соединении) с последующим равным распределением S_U и между атомами соответствующих ионов; б) равное распределение энтропии между катионом и анионом $\left(S_A = S_K = \frac{S_{298}}{2}\right)$ с последующим равным распределением S_A и S_K между атомами аниона и катиона* $\left(S_A = \frac{S_{298}}{2n_1}\ S_K = \frac{S_{298}}{2n_2}\right.$, где n_1 и n_2 — число атомов в анионе и катионе соответственно$\Big)$.

Справедливость соображения о неравномерном распределении энтропии между всеми атомами молекулы и правильность второго варианта подтверждаются рассмотрением понятия энтропии кристалла как производной свободной энергии решетки или, в случае ионного кристалла, кулоновской энергии по температуре [2].

Кулоновское взаимодействие ионов подразумевает, что два иона действуют друг на друга точно одинаковой силой, зависящей от произведения зарядов и расстояния между ними. Ясно, что работы удаления каждого из этих ионов также равны, т. е. доли энергии, вносимые анионом и катионом в общую энергию решетки, равны.

Уравнение энергии решетки на граммоль было дано А. Ф. Капустинским [3]:

$$U = 256\, \frac{\Sigma n V_K V_A}{r_K + r_A}\ \text{ккал / моль}, \tag{2}$$

где V_K и V_A — валентности катиона и аниона, r_K и r_A— их радиусы по Гольдшмидту, Σn — число ионов в молекуле соединения.

Согласно приведенному виду уравнения, оба распределения энергии приемлемы, так как U пропорциональна как числу ионов, так и произведению валентностей. Однако, как показал Б. В. Некрасов [4], уравнение (2) легко выразить на граммэквивалент

$$U = 256\, \frac{V_K + V_A}{r_K + r}\ \text{ккал / г-экв.}$$

По этому уравнению, где уже не фигурирует число атомов, полная энергия решетки пропорциональна числу граммэквивалентов (значит и зарядов) и поэтому анион и катион, поскольку в них число зарядов равно, вносят одинаковую долю энергии.

Очевидно, что кулоновское взаимодействие подразумевает и равенство производных долей энергии аниона и катиона по температуре.

Таким образом, если рассматривать доли энергии или энтропии, вносимые составными частями ионного кристалла в общую энергию или энтропию, то для аниона и катиона их следует считать равными независимо от их сложности. Это указывает на неаддитивный по природе характер энтропии, отмеченный В. А. Киреевым [5], а также энергии решетки; в отношении последней подтверждением является ограниченная применимость предложенного А. Е. Ферсманом [6] аддитивного метода расчета по экам и вэкам.

Принимая, таким образом, второй из приведенных выше вариантов распределения энтропии и обозначая число атомов в анионе и катионе соответственно через n_1 и n_2, будем иметь для атомных энтропий аниона и катиона

$$S_A^{\text{ат}} = \frac{S_{298}}{2n_1},\quad S_K^{\text{ат}} = \frac{S_{298}}{2n_2},$$

* Такой подход равносилен равному распределению энтропии между граммэквивалентами или на единицу заряда ионного кристалла.

а для теплоемкости соединения, согласно приведенной в [1] зависимости (3), основанной на графиках функций Дебая:

$$C_v = \left(6{,}6 - \frac{4400\, n_1}{S_{298}T}\right) n_1 + \left(6{,}6 - \frac{4400 \cdot n_2}{S_{298}T}\right) n_2 =$$
$$= 6{,}6\,(n_1 + n_2) - \frac{4400}{S_{298}T}\,(n_1^2 + n_2^2).$$

Отсюда среднеатомная теплоемкость будет

$$C_{v\,\text{ат}} = 6{,}6 - \frac{4400}{TS_{298}}\,\frac{n_1^2 + n_2^2}{n},$$

где общее число атомов в соединении $n = n_1 + n_2$.

Делением и умножением на n и заменой $S_{\text{ат}} = \frac{S_{298}}{n}$ получим зависимость между атомной энтропией и атомной теплоемкостью

$$C_{v\,\text{ат}} = 6{,}6 - \frac{4400}{S_{\text{ат}}T}\,\frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2}, \qquad (3)$$

а при 298° K

$$C_{v\,\text{ат}} = 6{,}6 - \frac{14{,}76}{S_{\text{ат}}}\,\frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2}. \qquad (4)$$

Нетрудно заметить, что: а) уравнения (3) и (4) отличаются от соответствующих уравнений (3) и (4) из [1] множителем $\frac{2\left(n_1^2 + n_2^2\right)}{n^2}$ при энтропийном члене и поэтому дают одинаковые с ними значения при $n_1 = n_2 = \frac{n}{2}$; б) характеристическая температура по (3) $\theta_c = \frac{5070}{S_{\text{ат}}}\,\frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2}$ может отличаться от рассчитанной по энтропии $\left(\theta_s = \frac{2535}{S_{\text{ат}}},\ [1]\right)$ в пределах от $\theta_c = \theta_s \left(n_1 = n_2 = \frac{n}{2}\right)$ до $\theta_c = 2\theta_s$ $\left(n_1 \gg n_2\right.$ или $n_2 \gg n_1$, т. е. $\left.\frac{n_1^2 + n_2^2}{n^2} \approx 1\right)$, что вполне согласуется с установленными нами ранее пределами изменения θ_c для сложных кислородных соединений.

Результаты расчета C_v простых, а также бескислородных соединений по уравнению (3) были нами сравнены с результатами расчета по соответствующему уравнению из [1], не учитывающему распределения атомов между анионом и катионом.

Из 70 рассмотренных соединений ионного типа учет распределения атомов между анионом и катионом дал лучшие результаты для 40 соединений, повлиял незначительно на результаты расчета для 28 соединений и лишь для двух соединений дал несколько худшие результаты. Приведенные данные вполне подтверждают правильность примененного подхода.

Наличие значительной доли неионных связей в сложных кислородных соединениях должно сильно снизить для них применимость уравнения (3). Однако, полагая, что наличие неионных связей будет частично учитываться в значении S_{298}, мы решили провести соответствующие расчеты.

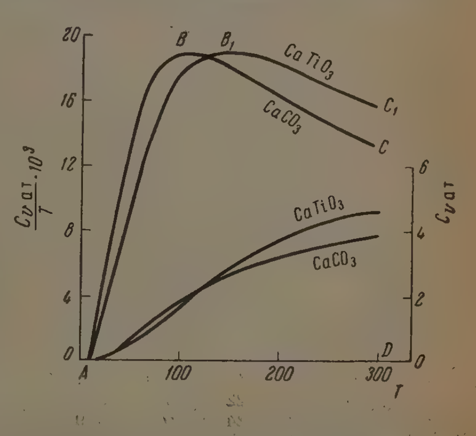
В табл. 1 приведены данные расчета теплоемкости по уравнению (3) и по уравнениям, приведенным в [1], а также экспериментальные величины. Соединения, содержащие молекулы газов (сульфаты, карбонаты и др.), выделены особо.

Таблица 1

Соединение	$C_{p(298)}$			Соединение	C_{p} (298)		
	по (3)	по [1]	эксп.		по (3)	по [1]	эксп.
PbB_2O_4	30,6	31,3	27,3	$Pb(NO_3)_2$	41,2	40,2	37,5
PbB_4O_7	38	51,2	42,6	$TlNO_3$	28	24,5	23,4
$Pb_3(PO_4)_2$	77	59,2	61,3	$Zn(OH)_2$	19,6	20	18,2
$PbSiO_3$	25	21,9	22,4	$ZnSO_4$	27,8	25,9	25,3
$PbCrO_4$	29,8	27,3	29,7	$ZnCO_3$	21	20,8	19,1
$ZnAl_2O_4$	23	26,9	30,4	$CdSO_4$	27	25,7	24
$ZnCr_2O_4$	26,8	28,8	32	Hg_2SO_4	31,4	31,7	31,6
$ZnFe_2O_4$	29,9	29,7	34,9	$CuSO_4$	25,2	24,9	23,9
Ag_2CrO_4	39	31,4	34	$AgClO_2$	23	18,8	20,9
Ag_3PO_4	45,4	36,8	38,6	$AgJO_3$	27,3	23,2	24,6
Ag_2SiO_3	33,6	27,4	30,4	Ag_2SO_4	38,5	31,5	31,4
$FeAl_2O_4$	26,2	28,2	31,9	$AgNO_3$	27,4	23,2	23,6
Fe_2SiO_4	34,7	29,7	31,7	$AgNO_2$	23	18,7	19,2
$FeCr_2O_4$	33	29,7	32	Ag_2CO_3	34	27,6	26,8
$FeTiO_3$	23,4	21,2	23,8	$NiSO_4$	27,3	26,4	33
$MnAl_2O_4$	26,2	28,4	30,2	$CoSO_4$	22,8	24,9	33
$MnCr_2O_4$	30,7	29,6	30,5	$FeSO_4$	25,5	25	24
$MnFe_2O_4$	31,8	30,1	34,9	$Fe_2(SO_4)_3$	73,4	73,8	68,2
$MnSiO_3$	21,6	20,6	20,7	$FeCO_3$	22,2	21,2	19,6
$ZrSiO_4$	20,9	23,2	23,4	$MnSO_4$	26	25	23,9
Al_2SiO_5	27,3	29,6	30,4	$MnCO_3$	22	20,8	19,5
$Al_6Si_2O_{13}$	73,4	76,4	79,7	$Cr_2(SO_4)_3$	65,7	71,5	69,4
$BeAl_2O_4$	14,6	25,5	26,2	$Th(SO_4)_2$	46,5	48	42,4
Be_2SiO_4	18,4	23,1	22,8	$Al_2(SO_4)_3$	54	66,1	62
$MgAl_2O_4$	20	25,2	28	$La_2(SO_4)_3$	75,8	75	68,9
$MgFe_2O_4$	27,3	28,4	35	$Ce_2(SO_4)_3$	72	73,4	68,4
Mg_2SiO_4	23,1	24,4	23,1	$Y_2(SO_4)_3$	73,7	73	63,4
$MgSiO_3$	17,7	19,3	19,6	$BeSO_4$	20,8	23,5	21,4
$Mg_7Cl_2B_{16}O_{30}$	154	205,8	180,9	$Mg(OH)_2$	17	19,5	17,3
$MgCr_2O_4$	24,8	27,6	30,3	$MgSO_4$	23,1	24,4	23,1
$MgTiO_3$	19,2	19,7	22	$Mg(NO_3)_2$	32,6	38,4	33,9
$MgCa(SiO_3)_2$	42,3	41,4	37,5	$MgCO_3$	17,6	19,5	18,1
$Ca_3(PO_4)_2$	58,8	53,8	54,5	$Ca(OH)_2$	19,8	20,6	22
$CaSiO_3$	20,5	20,2	20,4	$CaSO_4$	24,9	24,7	23,8
Ca_2SiO_4	31,8	28,8	33	$CaSO_3$	23,3	21,3	21,9
Ca_3SiO_5	42,8	36,9	41	$Ca(NO_3)_2$	39,8	39	35,8
$CaTiO_3$	22	20,7	23,3	$CaCO_3$	22,2	21	19,5
CaB_2O_4	24,9	27,4	24,9	$CaMg(CO_3)_2$	43,5	39,2	41,3
CaB_4O_7	23,9	43,4	37,8	$SrSO_4$	26,5	25,1	24,7
$Ca_2B_2O_5$	37,4	36,2	35,2	$Sr(NO_3)_2$	41,1	39,5	39,5
$Ca_3B_2O_6$	48,7	44,6	44,8	$SrCO_3$	22,4	20,8	19,5
$CaAl_2O_4$	21,3	26,6	33,2	$BaSO_4$	27,9	25,6	24,3
$Ca_3Al_2O_6$	47,1	43,9	53,5	$Ba(NO_3)_2$	41,8	39,3	36,2
$CaAl_2Si_2O_8$	48,5	50	48,5	$BaCO_3$	24	21,5	20,4
$Ca_2Al_2SiO_7$	51,7	46,9	58	$LiNO_3$	23,4	21,6	21,3
$NaBO_2$	17	16,1	16,5	Li_2CO_3	26,7	23,9	23,3
NaB_4O_7	63,7	54,8	49,3	$NaClO_3$	25,6	22,5	24,1
$Na_{22}SiO_3$	29,4	25,1	26,7	Na_2SO_4	36	30,4	30,4
Na_4SiO_4	47,9	38,7	43,8	Na_2SO_3	32,1	26,5	28,7
$Na_2Si_2O_5$	40,6	37,9	37,4	$NaNO_3$	25,3	22,2	22,2
Na_2TiO_3	31,1	26,1	31,4	Na_2CO_3	31,3	26,4	26,4
$Na_2Ti_2O_5$	41,4	37,7	46,2	$KClO_4$	30,3	26,9	26,3
$Na_2Ti_3O_7$	52,7	50,6	60,3	$KClO_3$	27	22,7	24
$Na_2Al_2Si_6O_{16}$	98,4	104,3	94,6	KJO_3	27,2	22,7	25,4
$3Na_2AlSi_3O_8 +$ $+ 2CaAl_2Si_2O_8$	244,8	257,2	245,8	$KBrO_3$	27,2	22,8	25,1
$KAsO_3$	24	23	26	$KMnO_4$	35	27,4	28,1
KBO_2	19	17	16,4	K_2SO_4	37,4	31,1	31,3
$K_2B_4O_7$	67	56,4	52,8	KNO_3	27,1	23,2	23
K_2CrO_4	32	33,2	36,9	$KAl(SO_4)_2$	49,1	49,2	46,1
$K_2Cr_2O_7$	58,4	50,4	53	K_2CO_3	33,3	27,7	30,8
$KAlSi_3O_8$	50,3	52,4	48,5	$RbClO_3$	27,2	22,9	24,7
$PbSO_4$	29,4	26,4	26,2	Rb_2CO_3	34	27,1	28,4
$PbCO_3$	26	22,3	20,9	$CsClO_4$	25,3	27,3	25,9

Обозначение $\overline{C}_{p\,(298)}$ условно, так как в некоторых случаях, ввиду наличия лишь отдельных экспериментальных значений при других температурах, близких к 298° К (чаще всего в виде средней теплоемкости в интервале 273—373), сопоставление сделано с соответствующими расчетными величинами. При наличии лишь значения средней теплоемкости $C_{p(T_1 \div T_2)}$ оно использовалось как $C_p\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)$ с увеличением на 3% *. Значения энтропии брались из [7], [8] или же подсчитывались по приближенным методам [2, 5, 9, 10]. Теплоемкости взяты главным образом из [7,11]. Из всех соединений, для которых имеются в литературе соответствующие экспериментальные данные, в таблицу не включены лишь $BaMoO_4$, $CaMoO_4$, $Ce_2(MoO_4)_3$, $La_2(MoO_4)_3$, $SrMoO_4$, $Y_2(MoO_4)_3$ и $PbWO_4$, изученные Каном [7, 11], так как эти данные, по нашему мнению, искажены какой-то систематической ошибкой или в определениях C_p или же в изготовлении образцов. Трудно найти другое объяснение разительному отличию значений $C_{v\ \text{ат}}$ этих соединений (уже при 285° К они близки к константе Дюлонга и Пти) от значений $C_{v\ \text{ат}}$ не только вообще сложных кислородных, но и родственных однотипных с ними веществ, в частности хроматов. Последние изучены несколькими исследователями и удовлетворительно поддаются расчету. Еще более подкрепляют наше мнение данные Коппа [7, 11] для $CaWO_4$ и $PbMoO_4$, которые также не включены в таблицу, но вполне удовлетворительно подчиняются зависимости (3).

Рассмотрение табл. 1 показывает, что для большинства соединений получены удовлетворительные результаты: для 62 соединений расхождения рассчитанных по (3) данных с экспериментальными не превышают 10%, для 33 они лежат в пределах 15% и для 31 соединения погрешность расчета выше 15%.



Приведенные выше цифры указывают на то, что величина энтропии и строение молекулы соединения (распределение атомов между ионами) значительно влияют на теплоемкость ионного соединения, и это влияние в общем сохраняется в том же виде и в сложных кислородных соединениях, несмотря на наличие значительной доли неионных связей.

Однако табл. 1 показывает и относительно большое количество расхождений, иногда весьма значительных ($ZnAl_2O_4$, $BeAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, CaB_4O_7, $CaAl_2O_4$, $Ba(NO_3)_2$ и др.).

Наличие их объясняется тем, что уравнения (3) и (4) выведены с применением зависимости $S\frac{0}{T}=8{,}5$, которая получена на основании графика функции Дебая для энтропии [1], подразумевающей, что теплоемкость вещества во всем интервале 0—298° К следует теоретической функции Дебая для C_v, причем для одного значения характеристической температуры θ. Однако весьма частые и значительные отклонения от теории Дебая, в особенности при низких и средних температурах, а также ограниченная возможность отобразить ход низко- и среднетемпературной теплоемкости в большом интервале температуры одним значением θ, общеизвестны.

Из определения энтропии как площади, ограниченной кривой $\frac{C_v}{T}=f(T)$ и осью абсцисс, и рассмотрения рис. 1 видно, что значение $C_{v\ \text{ат}}^{298}$ зависит

* Такая «надбавка», повидимому, не всегда достаточна; получена эта величина из сравнения экспериментальных значений $\overline{C}_{p(T_1 \div T_2)}$ и $C_p\left(\frac{T_1+T_2}{2}\right)$ для 30 соединений.

Пересчет C_v на C_p производился по соотношениям из [1].

от хода кривой теплоемкости при низких и средних температурах и даже при одинаковых n_1, n_2 и S (площадь $ABCD - AB_1C_1D$) возможны различные значения $C^{298}_{v\,ат}$*. Ход кривой теплоемкости при низких и средних температурах, как это было показано В. В. Тарасовым [12], зависит от характера и степени проявления сил, связывающих атомы и молекулы в различных направлениях. Характер и соотношение упомянутых сил весьма различны и иногда могут сильно исказить картину строения молекулы соединения, основанную на «чисто химических» соображениях. Это отчетливо видно из данных табл. 1.

Соединения, дающие значительное расхождение расчетных данных с экспериментальными, содержат молекулы газов или относятся к таким, представление которых в виде соли определенной кислородной кислоты не вполне оправдано.

При возможности правильного определения структуры соединений последнего типа соответствующим изменением n_1 и n_2, точность уравнения (3) можно значительно повысить. Это явствует из данных табл. 2 для некоторых соединений, дающих по табл. 1 большие расхождения. Все они, по Б. Ф. Ормонту [13], относятся к сложным соединениям, в которых оба атома металла имеют примерно равные шансы стать центральным атомом координационной сферы. Тогда соединения типа $A_nB_mO_e$ в отдельных случаях могут рассматриваться как $B_mA_nO_e$ или $A_nO_{e_1} \cdot B_mO_{e-e_1}$.

Таблица 2

Соединение	n_1	n_2	c_p по (3)	c_p эксп.	Соединение	n_1	n_2	c_p по (3)	c_p эксп.
$ZnAl_2O_4$	3	4	30,4	30,4	$BeAl_2O_4$	3	4	25,4	26,2
$ZnCr_2O_4$	2	5	32,4	32	Be_2SiO_4	3	4	22,4	22,8
$ZnFe_2O_4$	3	4	35,6	34,9	$MgAl_2O_4$	3	4	27,1	28
$FeAl_2O_4$	3	4	32,7	31,9	$MgFe_2O_4$	3	4	33,6	35
$MnAl_2O_4$	2	5	30,8	30,2	$MgTiO_3$	2	3	22,4	22
$MnFe_2O_4$	2	5	35,2	34,9					

Как видно из табл. 2, все 11 соединений при новых значениях n_1 и n_2 дают при расчете вполне удовлетворительные результаты. Это явление, безусловно, также подтверждает правильность примененного подхода **.

Однако при отсутствии хотя бы одного опытного значения темплоемкости предугадать все тонкости структуры и степень влияния вышеуказанных сил будет возможно лишь в весьма редких случаях.

Из сказанного ясно, что учет проявления «гетеродинамичности» [12] по величине энтропии и по распределению атомов между катионом и анионом дает правильную картину влияния на теплоемкость, однако, повидимому, в ряде случаев затруднителен.

Рассмотрение таблицы и приведенные ранее цифры, характеризующие точность уравнения (1), показывают, что оно как в общих показателях,

* Это обстоятельство указывает на определенный предел точности простых соотношений между энтропией и темплоемкостью при 298° К. Рисунок показывает также, что вещества с пологим ходом C_v при средних температурах, при прочих равных условиях, должны иметь меньшие $C^{298}_{v\,ат}$, что хорошо видно из таблицы на примерах веществ, содержащих молекулы газов. Эти вещества, как было указано, имеют пологий ход теплоемкости при средних температурах, и для них расчетные данные по (3) в 54 случаях из 65 превышают экспериментальные.

** Кроме того, оно указывает на возможность использования значений энтропии и теплоемкости при комнатной температуре для некоторого суждения о структуре соединения.

так и в отдельных случаях больших расхождений (см., например, данные табл. 1 для вышеперечисленных соединений) дает значительно лучшие результаты, чем (4). Естественно, что использование его для расчетов высокотемпературных теплоемкостей [1] дает также лучшие результаты.

Объяснение указанного явления следует искать в том, что уравнение (1), коэффициенты которого получены из экспериментальных данных, очевидно, лучше учитывает наиболее часто встречающиеся отклонения сложных кислородных соединений от дебаевской зависимости между $C_{v\,\text{ат}}^{298}$ и $S_{\text{ат}}^{298}$. Выведенное при использовании (1) расчетное уравнение (см. (9) в [1]), менее чувствительно к изменениям значений $S_{\text{ат}}$, т. е. и к ошибкам в определениях и к отклонениям от нормальных величин, чем уравнение (3).

Следует отметить, что введенный в формулу для подсчета коэффициента K [1] логарифм числа атомов исправляет расчет при $T > 0{,}7\ \theta_c$, косвенно учитывая сложность соединения.

В результате всего сказанного, при применении зависимости (1) для расчета высокотемпературных теплоемкостей максимальные расхождения (выше 8%) с экспериментальными данными полностью ограничиваются интервалом 298—473° K.

Выводы

1. Показано, что атомная темплоемкость соединения зависит от распределения атомов между анионом и катионом.

2. Показано, что выведенное ранее для сложных кислородных соединений эмпирическое уравнение в общем дает лучшие результаты, чем предложенные зависимости, выведенные из теоретических соображений для ионных кристаллов.

3. Для расчетов высокотемпературных теплоемкостей целесообразнее пользоваться ранее выведенными соотношениями [1].

Грузинский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Тбилиси

Поступила
20.III.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Ландия, Журн. физ. химии, 25, 927, 1951.
2. А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 22, 1271, 1948.
3. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 5, 59, 1934.
4. Б. В. Некрасов, Журн. общ. химии, 10, 1393, 1940.
5. В. А. Киреев, Журн. физ. химии, 22, 847, 1948.
6. А. Е. Ферсман, Геохимия, т. III, ОНТИ, 1937.
7. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. И. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
8. K. K. Kelley, Bureau of Mines, Bull. 477, 1950.
9. В. А. Киреев, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947.
10. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, 20, 94, 1946; 21, 759, 1947.
11. K. K. Kelley, Bureau of Mines, Bull. 476, 1949.
12. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.
13. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГИТТЛ, 1950.

К ТЕОРИИ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

С. Н. Задумкин

Экспериментальное определение поверхностного натяжения металлов принадлежит к числу трудных задач. Существующие методы определения поверхностного натяжения (метод максимального давления пузырьков, капиллярный метод и др.) дают возможность измерить поверхностное натяжение лишь расплавленных металлов.

Точное значение величины коэффициента поверхностного натяжения σ известно для немногих металлов. В отдельных случаях экспериментальные результаты различных авторов имеют большой разброс (табл. 1).

Теоретические расчеты коэффициентов поверхностного натяжения металлов на основе идей Я. И. Френкеля [1], сделанные в работах [2, 3], дают результаты, во многих случаях сильно отличающиеся от опытных данных, например, для Au на 20%, Pt — 37%, K — 47%.

Несколько лучшие совпадения для одновалентных металлов имеют место в теории А. Самойловича [4], согласно которой главную роль в величине поверхностного натяжения играет кинетическая энергия электронов. Однако формула А. Самойловича для двухвалентных металлов (например, Zn и Cd) дает погрешность более 100%.

В работе [5] была поставлена задача установления связи поверхностного натяжения металлов с их другими физическими константами.

Нами совместно с Т. И. Бадаховым было показано [6], что если по оси ординат откладывать величину, обратную коэффициенту поверхностного натяжения металлов, а по оси абсцисс — атомный номер, то максимумы и минимумы на кривой $1/\sigma$ будут приходиться на те же значения атомного номера, как и у всех аналогичных кривых, например, на кривых атомных объемов, коэффициентов объемного расширения, обратных температур плавления и т. п.

Поэтому вполне естественно ожидать упомянутой выше связи. В [5] приводится эмпирическая формула для определения σ через работу выхода электрона из металла и радиус иона. Вычисленные по этой формуле значения σ отличаются от экспериментальных в отдельных случаях больше чем на 20% (Pt — 25%, K — 55% и т. п.).

В этой работе нами дана полуэмпирическая формула (1) для вычисления σ через величину полного потенциального барьера ψ на поверхности металла, работу выхода φ и число ближайших соседей f у частицы в поверхностном слое:

$$\sigma = \alpha \frac{\psi\varphi^2}{f} . \tag{1}$$

Формула (1) получена на основании следующих элементарных соображений. Мы предположили, что свободная энергия единицы поверхности металла должна быть прямо пропорциональна полному потенциальному барьеру на поверхности металла и числу N плоских ячеек кристаллической решетки на единице поверхности. Затем, исходя из того, что кристаллы в равновесном состоянии (в соответствии с минимумом свободной энергии) ограничиваются гранями, наиболее густо усеянными узлами, мы приняли σ обратно пропорциональным числу ближайших соседей

у частицы, лежащей на поверхности металла (координационному числу f поверхностного слоя). Итак,

$$\sigma \sim \psi N \frac{1}{f}.$$

Полный потенциальный барьер на поверхности металла вычислялся по формуле

$$\psi = 26{,}07\left(\frac{D}{A}z\right)^{2/3} + \varphi,$$

где D и A — соответственно плотность и атомный вес металла, z — среднее число свободных электронов на один атом. Принимая во внимание,

Таблица

Результаты вычисления σ по формуле (1)

Металл	z	ψ eV	φ eV	$\sigma_{выч}$ эрг/см²	$\sigma_{эксп}$ эрг/см²	Температура °C
а) Гранецентрированная кубическая решетка $f=8$						
Cu	2	15,9	4,60	1100	1120	1140
Ag	2	13,4	4,73	940	923	995
Au	2	13,7	4,82	1042	1128	1120
Pt	2	15,8	6,3	2048	1819	2000
Pb	1	7,92	4,15	448	453	350
Fe_γ	2	16,1	4,72	1180	936	1267
Al	3	9,19	3,57	637	412; 502; 840; 914	
Al	2	12,5	3,57	522	412; 502; 840; 914	
Th	2	8,73	3,38	324		
Co_β	2	15,98	4,2	923		
Ni_β	2	16,83	5,03	1395	1756	
Rh	2	14,9	4,8	1130		
Pb	2	14,65	4,98	1190		
Tl_β	2	9,92	3,68	440	357—496	300—320
Sn_β	2	10,94	4,51	698	539,8	247
б) Объемноцентрированная кубическая решетка $f=4$						
Na	1	5,63	2,46	223	206,4; 222; 294	~100
K	1	4,29	2,25	146	200; 294; 411,5	~100
Ca_β	2	7,48	2,71	360	358	
Li	1	6,97	2,26	233		
Cs	1	3,45	1,9	81,3		
Rb	1	3,98	2,2	126		
Ta	2	12,55	4,1	1380		
Mo	2	13,48	4,16	1530		
Nb	2	12,38	3,99	1286		
W_α	2	13,82	4,58	1900	1103	1131
в) Гексагональная плотно упакованная решетка $f=9$						
Zn	2	14,24	4,24	748	772; 753	470; 477
Mg	2	10,9	3,69	433	987; 552	
Cd	2	11,62	4,1	547	546,4	350
Zr	2	11,35	4,12	562		
Hf	2	10,16	3,53	370		
Os	2	14,7	4,7	945		
Co_α	2	15,98	4,2	792		
Tl_α	2	9,92	3,68	392	357—496	300—320
Sn_γ	2	10,81	4,38	584	539,8	247
Bi	1	7,61	4,23	396	388	300
Hg	1	8,88	4,53	530	471,6	20

что $N \sim \frac{1}{a^2}$, где a — период решетки, и, согласно формуле Шоттки, $\varphi \sim \frac{1}{a}$, где φ — работа выхода, получим формулу (1).

Предполагая, что на поверхности металла кубической кристаллической системы атомы расположены в плоскости (001) и гексагональной — (0001), тогда, очевидно, для гранецентрированной кубической решетки координационное число поверхности будет равно 8, для объемноцентрированной — 4 и гексагональной плотно упакованной структуры — 9.

Для тетрагональной кристаллической системы «белого олова», имеющего четыре частицы в ячейке, мы приняли f таким же, как и для кубической гранецентрированной решетки, а для ромбоэдрической кристаллической системы ртути и висмута считаем f таким же, как для гексагональной плотно упакованной решетки, так как всякую ромбоэдрическую решетку, как известно, можно представить в виде совокупности гексагональных, вдвинутых друг в друга. Постоянная $\alpha = 26{,}2$ эрг/см$^2 \cdot$eV^3 вычислена по известному значению σ тех металлов, для которых поверхностное натяжение, по нашему мнению, было измерено наиболее точно.

Для основных типов металлических решеток формула (1) дает значения σ, отклоняющиеся от экспериментальных данных лишь только для Ni_β около 20% и K — 27%, а во всех остальных случаях отклонения порядка 10% (табл. 1). При этом для свинца, кадмия, олова (Sn_γ), висмута и некоторых других металлов, для которых поверхностное натяжение в настоящее время считается наиболее достоверным, совпадение вычисленных значений σ по формуле (1) с опытными данными является вполне удовлетворительным, если принять во внимание, что последние относятся к расплавленным металлам, тогда как φ известно из таблиц, как правило, при комнатной температуре, при которой вычислялось σ.

Значения φ нами взяты из [5, 7, 8], а экспериментальные данные по поверхностному натяжению — из [2, 3, 4, 5, 7] при температуре, наиболее близкой к температуре плавления соответствующего металла.

Число z свободных электронов на каждый атом металла принималось согласно [9], причем для свинца, висмута и ртути в соответствии с их малой электропроводностью принято $z = 1$. Довольно хорошее согласие вычисленных значений σ по формуле (1) с экспериментальными для расплавленных металлов свидетельствует о том, что ближний порядок, повидимому, не изменяется при плавлении для большинства металлов, приведенных в табл. 1.

Это последнее заключение имеет прямое экспериментальное подтверждение по данным рентгеноструктурного анализа [10]. Мы полагаем, что отыскание эмпирических и полуэмпирических формул, связывающих σ с другими константами металла, поможет созданию теории поверхностного натяжения металлов.

Кабардинский государственный
педагогический институт
Нальчик

Поступила
4.IV.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Phil. Mag., April, 1947.
2. А. Е. Глауберман, Журн. физ. химии, 23, 121, 1949.
3. И. М. Спитковский, Журн. физ. химии, 24, 1091, 1950.
4. А. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 2, 1946.
5. Л. Л. Кунин, ДАН, 79, 93, 1951.
6. С. Н. Задумкин, и Т. И. Бадахов, Уч. зап. Каб. гос. пед. ин-та. 4, 1952.
7. Справочник химика, т. I, Гостехиздат, 1951.
8. С. Ю. Лукьянов, Фотоэлементы, Изд-во АН СССР, М. — Л., 1942.
9. Г. Герман и С. Вагенер, Оксидный катод, Гостехизд., М.—Л., 1949.
10. А. И. Данилова и В. И. Данилов, Е. З. Спектор, ДАН, 82, 561, 1952.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.

V. ОБЩАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ C_p^0 ПАРОВ н-АЛКИНОВ

П. Г. Маслов

Расчет термодинамических функций тех или иных углеводородов имеет важное значение в промышленности. Вместе с тем получение численных значений термодинамических функций часто сопряжено с огромными затратами средств и времени на необходимые опыты. Кроме того, на опыте не всегда возможно однозначно определить спектры индивидуальных углеводородов, без которых невозможен точный расчет термодинамических функций.

Естественно, что нахождение общих закономерностей, которым подчиняются термодинамические функции целых классов углеводородов, имеет первостепенное значение.

К сожалению, до настоящего времени ни у нас, ни в других странах не было сколько-нибудь существенных попыток получить подобные закономерности, если не считать полуэмпирических функций различных углеводородов при фиксированной температуре [1,2], зависимостей теплоемкостей C_p^0 от температуры в том или ином интервале для каждой отдельной молекулы углеводорода [2] вне их общей связи, и т. п. Однако до сих пор не имелось попыток дать единые формулы, которые позволяли бы достаточно точно вычислять термодинамические функции целых классов углеводородов как с изменением числа атомов углерода при заданной температуре, так, одновременно, с изменением температуры T в широком интервале температур. Между тем несомненно, что свойства углеводородов тесно и закономерно связаны между собою, поэтому должны существовать общие законы, которым подчинены термодинамические функции различных молекул углеводородов.

Имея в распоряжении метод разложения частот колебаний молекул по их параметрам [3], а затем метод разложения термодинамических функций по параметрам τ ($\tau = k_{ij}^*$ [4], a_{ij} [5]) молекулы [6] и большой опытный материал по свойствам углеводородов, мы поставили целью найти общие полуэмпирические закономерности, которым подчиняются термодинамические функции целых классов углеводородов. В работах [7, 8] этой серии предложены единые формулы для точного расчета теплоемкостей C_p^0: 1) паров н-алканов и н-алкенов, 2) паров н-алкилциклоалканов в широком интервале температур: $250 \leqslant T \leqslant 1600°$ K в очень хорошем соответствии с опытом; в работе [9] даны общие формулы для определения свободной энергии, изобарного потенциала ΔZ^0 образования паров н-алканов и н-алкенов из элементов также в интервале температур $250 \leqslant T \leqslant 1600°$ K, повидимому, в более широком интервале.

Ниже предлагается общая формула для определения теплоемкостей C_p^0 паров н-алкинов, а затем единая формула для определения теплоемкостей C_p^0 паров н-алканов, н-алкенов и н-алкинов.

Анализируя результаты разложения теплоемкости C_p^0 по параметрам τ для молекул этина, пропина, 1-бутина, результаты прежних работ этой серии [7,8], а также принимая во внимание опытный, спектроско-

пический материал [2, 1], мы нашли, что теплоемкости всех парообразных н-алкинов в стандартном состоянии, т. е. при давлении $p=1$ атм и справедливости уравнения Д. И. Менделеева $PV_0=RT$, можно с большой точностью вычислять по общей формуле:

$$C_p^0=[C_1+nC_2+C_3]\frac{\text{кал}}{\text{моль. град}}, \qquad (1)$$

где

$$C_1=2{,}0348-21{,}034\cdot 10^{-3}T+119{,}65\cdot 10^{-7}T^2-2{,}506\cdot 10^{-9}T^3; \qquad (2)$$

$$C_2=0{,}43026+21{,}14\cdot 10^{-3}T-116{,}95\cdot 10^{-7}T^2+2{,}5018\cdot 10^{-9}T^3, \qquad (3)$$

т. е. тот же множитель, как и в формулах теплоемкостей паров н-алканов [7] и н-алкенов [8] в полном соответствии с нашим предположением [7], n — число атомов углерода в молекуле углеводорода:

$$C_3=(20{,}044-0{,}0142\,T)\cdot n^{-0,5}\cdot m^{-2}s_0^{-1}\sin^{-1}\frac{\theta}{2}$$

— поправочный член, учитывающий взаимодействие групп на концах молекулы; в (4) s_0 — равновесная длина связи С—С в н-алкине, θ — угол между связями С—С, n — число атомов углерода С, m — число атомов водорода в молекуле. Член (4) для расчетов удобно записать в виде

$$C_3=(n^{0,5}m^2)^{-1}(2{,}818-0{,}002\,T)\cdot 5{,}6568. \qquad (4)$$

Для 1-пентина и более сложных молекул вычисленные по формуле (1) теплоемкости C_p^0 совпадают с опытом и спектроскопическими расчетами [2] практически точно: средняя точность не превышает порядка 0,20—0,30%; точность расчета остальных молекул меньше, но не менее средней точности 0,80—1%.

Следует отметить, что спектроскопические расчеты [1,2] и расчеты по формулам [10], по нашему мнению, ошибочны, так как они основаны на не совсем еще твердо исследованных спектрах молекулы 1-бутина [2], далее, значения C_p^0 1-бутина не могут резко уклоняться от закономерного их изменения с ростом числа атомов С при фиксированной температуре; между тем расчеты в [1,2] находятся в явном противоречии с закономерным изменением C_p^0 (ср. данные таблицы с расчетами [2]).

Анализируя формулы для теплоемкостей C_p^0 паров н-алканов, н-алкенов и н-алкинов [7,8], нетрудно их заменить единой формулой, справедливой для расчета теплоемкостей C_p^0 паров как н-алканов, н-алкенов, так и н-алкинов в широком интервале температур: $250\leqslant T\leqslant 1600°$ K:

$$C_p^0=\alpha+\frac{(2n-2-m)(2n-m)}{8}\beta+\frac{(m-2n-2)(2n-2-m)}{4}\gamma+ +\frac{(m-2n-m)(2n-2)}{8}\delta, \qquad (5)$$

где

$$\alpha=-1{,}8583+8{,}272\cdot 10^{-3}T-15{,}97\cdot 10^{-7}T^2-0{,}116\cdot 10^{-9}T^3+nC_2, \qquad (6)$$

$$\beta=73{,}69818\,[n\,(n+1)^2e^{0,007T}]^{-1}, \qquad (7)$$

$$\gamma=1{,}4343-12{,}3618\cdot 10^{-3}T+44{,}8327\cdot 10^{-7}T^2-0{,}4624\cdot 10^{-9}T^3- -(0{,}04147-0{,}1309\cdot 10^{-3}T+1{,}2647\cdot 10^{-7}T^2-0{,}0352\cdot 10^{-9}T^3)\,n+ +12{,}2831\,[n\,(n+1)^2e^{0,007T}]^{-1}, \qquad (8)$$

$$\delta=-3{,}8878+29{,}306\cdot 10^{-3}T-135{,}62\cdot 10^{-7}T^2+2{,}39\cdot 10^{-9}T^3- -\frac{15{,}941-0{,}0113\,T}{\sqrt{n}\,m^2}, \qquad (9)$$

Теплоемкости C_p^0 паров н-алкинов в кал/моль·град. в стандартном состоянии

Название		250	298,16	350	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Ацетилен	C_2H_2	9,850	10,499	11,157	11,744	12,792	13,667	14,444	15,077	15,601	16,332	16,384	16,672	16,912	17,118	17,310
Пропин	C_3H_4	12,03	14,49	15,98	17,31	19,74	21,82	23,67	25,25	26,60	27,76	28,76	29,62	30,38	31,07	31,73
1-Бутин	C_4H_6	17,76	19,98	22,21	24,23	27,90	31,06	33,85	36,23	38,28	40,03	41,54	42,85	44,00	45,04	46,04
1-Пентин	C_5H_8	22,66	25,62	28,60	31,30	36,19	40,42	44,13	47,30	50,03	52,37	54,37	56,11	57,63	59,01	60,31
1-Гексин	C_6H_{10}	27,62	31,32	35,05	38,43	44,53	49,83	54,45	58,41	61,81	64,72	67,22	69,38	71,27	72,93	74,59
1-Гептин	C_7H_{12}	32,65	37,08	41,56	45,60	52,92	59,27	64,80	69,55	73,62	77,10	80,08	82,66	84,92	86,94	88,87
1-Октин	C_8H_{14}	37,67	42,84	48,06	52,78	61,31	68,72	75,16	80,69	85,43	89,48	92,94	95,94	98,56	100,91	103,14
1-Нонин	C_9H_{16}	42,70	48,60	54,57	59,19	69,70	78,16	85,52	91,83	97,23	101,85	105,81	109,22	112,20	114,88	117,42
1-Децин	$C_{10}H_{18}$	47,72	54,36	61,07	67,13	78,09	87,60	95,87	102,97	109,04	114,23	118,67	122,50	125,85	128,85	131,69
1-Ундецин	$C_{11}H_{20}$	52,74	60,12	67,57	74,30	86,48	97,05	106,23	114,10	120,85	126,61	131,54	135,78	139,49	142,82	145,97
1-Додецин	$C_{12}H_{22}$	57,77	65,88	74,08	81,48	94,87	106,49	116,58	125,24	132,65	138,98	144,40	149,06	153,14	156,79	160,24
1-Тридецин	$C_{13}H_{24}$	62,79	71,64	80,58	88,65	103,26	115,94	126,94	136,38	144,46	151,36	157,26	162,34	166,78	170,76	174,52
1-Тетрадецин	$C_{14}H_{26}$	67,81	77,40	87,09	95,83	111,64	125,38	137,30	147,52	156,27	163,74	170,12	175,62	180,42	184,73	188,79
1-Пентадецин	$C_{15}H_{28}$	72,84	83,16	93,59	103,00	120,03	134,83	147,65	158,66	168,08	176,12	182,99	188,90	194,07	198,40	203,07
1-Гексадецин	$C_{16}H_{30}$	77,86	88,92	100,09	110,18	128,42	144,27	168,01	169,80	179,88	188,49	195,85	202,18	207,71	212,67	217,34
1-Гептадецин	$C_{17}H_{32}$	82,88	94,68	106,60	117,35	136,81	153,72	168,36	180,94	191,69	200,87	208,71	215,46	221,36	226,64	231,62
1-Октадецин	$C_{18}H_{34}$	87,91	100,44	113,10	124,53	145,20	163,16	178,72	192,07	203,50	213,25	221,58	228,74	235,00	240,60	245,89
1-Нонадецин	$C_{19}H_{36}$	92,93	106,20	119,60	131,70	153,59	172,60	189,08	203,21	215,20	225,62	234,44	242,02	248,64	254,57	260,17
1-Эйкозин	$C_{20}H_{38}$	97,95	111,96	126,11	138,88	161,98	182,05	199,43	214,35	227,11	238,00	247,30	255,30	272,29	268,54	274,44

n — число атомов углерода, m — число атомов водорода в молекуле, T — величина температуры в абсолютной шкале температур, т. е. °K. Легко сообразить, что для н-алканов C_nH_{2n+2} формула (6) упрощается, т. е.

$$C_p^0 = \alpha + \beta, \tag{10}$$

для паров н-алкенов C_nH_{2n} формула (5) переходит в

$$C_p^0 = \alpha + \gamma \tag{11}$$

и для паров н-алкинов C_nH_{2n-2} в формулу

$$C_p^0 = \alpha + \delta. \tag{12}$$

Очевидно также, что, зная теплоемкости для одного класса паров углеводородов, легко найти теплоемкости для двух других классов. Точность определения теплоемкостей по формуле (5) для н-алканов такая же, как и в [7], для н-алкенов — как в [8], и для н-алкинов указана выше. В формулах (5), (10), (11) и (12) теплоемкости C_p^0 находятся в кал/моль·град., причем для перехода к теплоемкостям реального газа следует пользоваться соотношением [2]

$$C_p - C_p^0 = \frac{81}{32}\,\frac{RT_{кр}^3}{T^3}\,\frac{p}{p_{кр}}, \tag{13}$$

где $T_{кр}$, $p_{кр}$ — критическая температура и критическое давление, T и p — температура и давление, при которых вычисляется теплоемкость.

Теплоемкости C_p^0 н-алкинов, найденные по формуле (1), или, что то же, по (12), приведены в таблице; наши данные находятся в очень хорошем соответствии с опытом.

Выводы

Предложена единая формула для определения теплоемкостей C_p^0 паров н-алкинов в широком интервале температур: $250 \leqslant T \leqslant 1600°$ K в хорошем соответствии с опытом и новейшими спектроскопическими расчетами.

Поступила
15.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. O. Rossini, Journ. Res. Nat. Bur. Standards, 34, 255—262, 1945.
2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. Тиличеева, 1, 1945; 2, 1947; 3, 1951, Гостоптехиздат.
3. П. Г. Маслов, ЖЭТФ, 22, 350, 1952.
4. П. Г. Маслов, ДАН, 67, 819, 1949.
5. М. А. Ельяшевич, Усп. физ. наук, 24, 1946.
6. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 993, 1952.
7. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 1187, 1952.
8. П. Г. Маслов, ДАН, 86, 767, 1952.
9. П. Г. Маслов, ДАН, 86, 981, 1952.
10. H. M. Spencer, Ind. Eng. Chem., 40, 2152, 1948.

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

VI. ОБЩАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ C_p^0 ПАРОВ н-АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

П. Г. Маслов

До работ этой серии еще не было попыток дать единые формулы для определения термодинамических функций целых классов углеводородов в широком интервале температур.

В статьях [1—3] впервые предложены общие формулы для нахождения теплоемкостей C_p^0 паров н-алканов, н-алкенов и н-алкинов в очень хорошем соответствии с опытом и спектроскопическими данными. Наконец, в работе [4] даны общие формулы для расчета свободной энергии ΔZ^0 из элементов H и C паров н-алканов и н-алкенов в широком интервале температур: $250 \leqslant T \leqslant 1600°$ K также в очень хорошем соответствии с опытом.

Определению теплоемкостей паров алкилбензолов посвящено много работ [5]. Для некоторых алкилбензолов предложены формулы для вычисления теплоемкостей C_p^0 при различных температурах, причем для каждой молекулы своя формула [6]. Однако еще не было предложено общей формулы для определения теплоемкостей C_p^0 паров всех н-алкилбензолов.

Пользуясь разложением термодинамических функций по параметрам молекулы [7], а также опытным материалом и спектроскопическими расчетами [5], мы нашли, что теплоемкость C_p^0 паров н-алкилбензолов в стандартном состоянии, т. е. при давлении $p = 1$ атм и при справедливости уравнения Менделеева $pV = RT$, можно с очень хорошей точностью вычислять по единой формуле

$$C_p^0 = C_1 + C_2 Z + C_3, \qquad (1)$$

где

$$C_1 = -8,3562 + 112,78 \cdot 10^{-3} T - 713,06 \cdot 10^{-7} T^2 + 16,93 \cdot 10^{-9} T^3, \qquad (2)$$

$$C_2 = 0,43026 + 21,14 \cdot 10^{-3} T - 116,95 \cdot 10^{-7} T^2 + 2,5018 \cdot 10^{-9} T^3, \qquad (3)$$

т. е. множитель, который входит в формулы для определения теплоемкостей C_p^0 паров н-алканов [1], н-алкенов [2] и н-алкинов [3], и представляет собой долю теплоемкости, обусловленную группой CH_2; как и следовало ожидать, этот член является всегда одним и тем же независимо от рода молекулы. Далее

$$C_3 = 3,4546 \left[z^3 \cdot s_0 \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right]^{-1} e^{-0,007T} = 2,7475 \cdot z^{-3} e^{-0,007T} \qquad (4)$$

— поправка на взаимодействие метильной группы CH_3 с бензольным кольцом, z — число атомов углерода в углеродной цепочке C—C—C···C. Кроме того, к теплоемкостям паров бензола, найденным по формуле (1),

Теплоемкости C_p^0 паров н-алкилбензолов в кал/моль·град в стандартном состоянии (т. е. при давлении $p=1$ атм и при справедливости уравнения $pV_0 = RT$)

н-Алкилбензолы \ T	250	298,16	350	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
C_6H_6	15,647	19,380	23,108	26,43	32,320	37,300	41,457	44,900	47,730	50,050	51,855	53,554	54,950	56,232	57,548
C_7H_8	20,19	24,80	29,37	33,44	40,63	46,70	51,80	56,03	59,53	62,42	64,72	66,84	68,59	70,20	71,82
C_8H_{10}	25,63	30,86	36,09	40,76	49,09	56,18	62,17	67,18	71,34	74,80	77,58	80,12	82,23	84,17	86,10
C_9H_{12}	30,70	36,65	42,61	47,95	57,49	65,63	72,52	78,32	88,15	87,18	90,44	93,40	95,88	98,14	100,37
$C_{10}H_{14}$	35,73	42,42	49,09	55,13	65,88	75,08	82,88	89,45	94,96	99,56	103,31	106,68	109,52	112,11	114,65
$C_{11}H_{16}$	40,76	48,18	55,63	62,31	74,27	84,52	93,24	100,59	106,77	111,94	116,17	119,96	123,17	126,08	128,92
$C_{12}H_{18}$	45,79	53,94	62,13	69,48	82,66	93,96	103,59	111,73	118,57	124,31	129,04	133,24	136,81	140,05	143,20
$C_{13}H_{20}$	50,81	59,70	68,64	76,66	91,05	103,41	113,95	122,87	130,38	136,69	141,90	146,52	150,46	154,02	157,47
$C_{14}H_{22}$	55,83	65,46	75,14	83,83	99,44	112,85	124,30	134,01	142,19	149,07	154,76	159,80	164,10	167,98	171,75
$C_{15}H_{24}$	60,86	71,22	81,64	91,01	107,83	122,30	134,66	145,15	153,99	161,44	167,62	173,08	177,74	181,95	186,02
$C_{16}H_{26}$	65,88	76,98	88,15	98,18	116,22	131,74	145,02	156,28	165,80	173,82	180,49	186,36	191,39	195,92	200,30
$C_{17}H_{28}$	70,90	82,74	94,65	105,36	124,60	141,19	155,37	167,42	177,61	186,20	193,35	199,64	205,03	209,89	214,57
$C_{18}H_{30}$	75,93	88,50	101,15	112,53	132,99	150,63	165,73	178,56	189,42	198,58	206,21	212,92	218,68	223,86	228,85
$C_{19}H_{32}$	80,95	94,26	107,66	119,71	141,38	160,08	176,08	189,70	201,22	210,95	219,08	226,20	232,32	237,83	243,12
$C_{20}H_{34}$	85,98	100,02	114,16	126,88	149,77	169,52	186,34	200,84	213,03	223,33	231,94	239,48	245,96	251,80	257,40
$C_{21}H_{36}$	91,00	105,78	120,67	134,06	158,16	178,96	196,69	211,98	224,84	235,70	244,80	252,76	259,61	265,77	271,67
$C_{22}H_{38}$	96,02	111,54	127,17	141,23	166,55	188,41	207,05	223,11	236,64	248,08	257,67	266,04	273,25	279,74	285,95
$C_{23}H_{40}$	101,04	117,30	133,67	148,41	174,94	197,85	217,4	234,25	248,45	260,48	270,53	279,32	286,90	293,70	300,22

следует еще прибавить 0,254 кал/моль·град. Точность полученных по формуле (1) теплоемкостей не менее, чем 0,30%, а для большинства алкилбензолов порядка 0,20%. В табл. приведены теплоемкости паров некоторых н-алкилбензолов. Формула (1) справедлива для интервала температур: $250 \leqslant T \leqslant 1600$°K. Для перехода от теплоемкостей C_p^0 к действительно наблюдаемым при данных условиях теплоемкостям C_p^0 паров н-алкилбензолов следует пользоваться уравнением:

$$C_p - C_p^0 = \frac{81}{32} \frac{RT_{\text{кр}}^3 p}{T^3 \, p_{\text{кр}}}, \qquad (5)$$

где $T_{\text{кр}}$, $p_{\text{кр}}$ — критические температура и давление, T и p—температура и давление, при которых определяется теплоемкость, R — универсальная газовая постоянная.

В заключение пользуюсь случаем, чтобы выразить благодарность проф. М. А. Ельяшевичу за просмотр работы и ценную дисскуссию по ней.

Выводы

1. Дана единая формула для расчета теплоемкостей C_p^0 паров н-алкилциклобензолов в широком интервале температур $250 \leqslant T \leqslant 1600$° K в очень хорошем соответствии с опытом и последними спектроскопическими вычислениями.

2. Мы не сомневаемся, что аналогичные закономерности могут быть найдены и для иных классов молекул как в парообразном, так и в жидком состояниях.

Поступила
15. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 1187, 1952.
2. П. Г. Маслов, ДАН, 86, 767, 1952.
3. П. Г. Маслов, Журн. физ. химии, 27, 511, 1952.
4. П. Г. Маслов, ДАН, 86, 981, 1952.
5. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов под ред. Тиличеева, 1, 1945; 2, 1947 и 3, 1951, Гостоптехиздат.
6. H. M. Spencer, Ind. Eng. Chem., 40, 2152, 1948.
7. П. Г. Маслов, ДАН, 84, 993, 1952.

АНОДНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА

А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова и Л. Г. Антонова

Вопросу анодного выделения кислорода на различных металлах посвящен ряд исследований [1—14]. В литературе долгое время господствовала теория Ферстера [14], согласно которой выделение кислорода происходит в результате распада высших окислов, образующихся на аноде, причем перенапряжение связано с медленностью этого распада.

В противовес этой теории нами в предыдущих сообщениях [15, 16] была изложена иная точка зрения, согласно которой образование высших окислов на аноде является процессом вторичным, обусловленным окисляющим действием атомного кислорода, а скорость всего процесса в целом, например, на никеле в щелочи, при небольших плотностях тока определяется электрохимической реакцией разряда иона кислорода. При больших плотностях тока скорость процесса на никеле в щелочи, как это следует из позднейших работ [8,11], определяется скоростью разряда гидроксильных ионов.

Обязательной промежуточной стадией при обычном анодном выделении кислорода по предложенной нами схеме является образование свободных гидроксильных радикалов OH. В этом заключается существенное отличие от катодного процесса ионизации кислорода, которая при небольших плотностях тока связана с восстановлением молекулярного кислорода и промежуточным образованием пергидроксильных HO_2 радикалов [17, 18].

Представлялось весьма интересным исследовать анодное выделение кислорода не из гидроксильных OH'-ионов, а из пергидроксильных HO_2'-ионов и тем самым обратить процесс восстановления молекулярного кислорода. Особое значение подобных опытов заключалось бы, в частности, в том, что потенциал равновесия кислорода с ионом перекиси значительно ниже, чем обычный равновесный потенциал кислородного электрода, и, таким образом, можно было рассчитывать осуществить анодное выделение кислорода при таких потенциалах, при которых образование высших окислов никеля еще является невозможным.

Результаты опытов

Опыты проводились на никелевом электроде в растворах калиевой щелочи различной концентрации с добавками перекиси водорода при 20° С. Результаты опытов приведены на рис. 1—3. Потенциалы показаны против водородного электрода в щелочи равной концентрации.

Видимое выделение пузырьков кислорода в присутствии перекиси начинается примерно при тех же плотностях тока, как и при отсутствии перекиси, однако потенциал выделения в первом случае примерно на 0,6 V более отрицателен, чем во втором. Поскольку перекись водорода в щелочи практически полностью диссоциирована, суммарное уравнение анодного процесса можно представить следующим образом:

$$\overline{HO_2'} + OH' - 2\ominus \rightarrow H_2O + O_2.$$

На кривых, снятых в присутствии малых количеств перекиси, сначала происходит окисление перекиси, затем процесс начинает лимитироваться диффузией перекиси, и кривая становится горизонтальной, после этого начинается обычное выделение кислорода из гидроксильных ионов, и кривая приближается к кривой, снятой при отсутствии перекиси. Высота предельного диффузионного тока, естественно, зависит от концентрации перекиси в растворе.

Понтенциал равновесия кислорода с ионом перекиси в щелочи:

$$O_2 + H_2O + 2\ominus \rightleftarrows OH^- + HO_2^-$$

может быть вычислен по уравнению

$$\varphi_r = -0{,}076 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{PO_2}{[OH^-]\cdot[HO_2^-]}\,.$$

Расчеты показывают, что процесс окисления перекиси идет с небольшим перенапряжением, которое, например, в случае $1N$ щелочи и плотности тока $1\mu A/см^2$ для $0{,}003N$ перекиси равно около 80 mV и для $0{,}03N$ перекиси — около 110 mV.

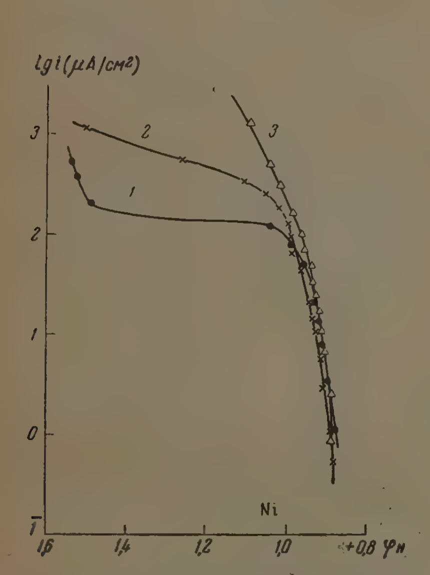


Рис. 1. $1N$ KOH, насыщенный воздухом; $t = 20°$ С. Добавки: *1* — $0{,}003N$ H_2O_2; *2* — $0{,}081N$ H_2O_2; *3* — $0{,}290N$ H_2O_2

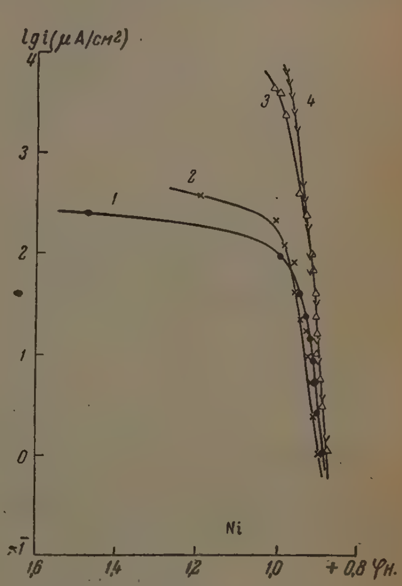


Рис. 2. $5N$ KOH, насыщенный воздухом; $t = 20°$ С. Добавки: *1* — $0{,}005N$ H_2O_2; *2* — $0{,}019N$ H_2O_2; *3* — $0{,}056N$ H_2O_2; *4* — $0{,}252N$ H_2O_2

Следует особо подчеркнуть, что при потенциалах анодного окисления перекиси порядка $+0{,}9V$ электрод покрыт одним единственным окислом $Ni(OH)_2$. Образование следующего окисла Ni_2O_3 начинается лишь при гораздо более высоких потенциалах, около $+1{,}37$ V. Таким образом, процесс выделения кислорода в данном случае, несомненно, идет без участия каких-либо высших кислородных соединений никеля.

Рассматривая полученные данные, можно сделать следующие заключения в отношении процесса анодного окисления перекиси.

1. Зависимость между потенциалом и плотностью тока является логарифмической.

2. Потенциал выделения молекулярного кислорода против водородного электрода в щелочи равной концентрации практически не зависит ни от концентрации щелочи, ни от концентрации перекиси.

3. Коэффициент наклона перед логарифмом плотности тока равен в среднем 0,035—0,040 V при увеличении плотности тока в 10 раз, т. е. близок к величине $\frac{2}{3}\frac{RT}{F}$.

Наличие перенапряжения и несоответствие потенциала работающего электрода с равновесными потенциалами заставляет предположить, что потенциал электрода определяется кинетикой протекающего процесса.

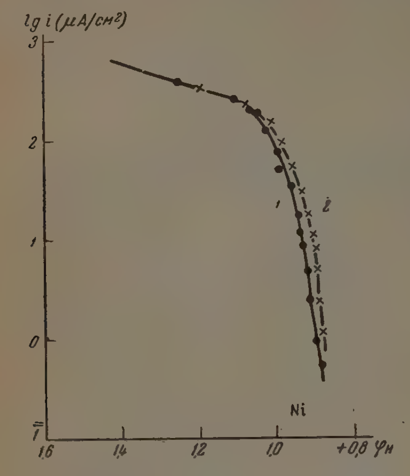


Рис. 3. Растворы, насыщенные воздухом; $t = 20°$С. 1 — 1N KOH + 0,08N H_2O_2; 2 — 0,1N KOH + 0,08N H_2O_2

Проще всего предположить, что схема выделения молекулярного кислорода в щелочи является обращением ранее описанной [17, 18] схемы восстановления молекулярного кислорода и может быть представлена следующим образом:

$$HO_2' - \ominus \rightarrow HO_2,$$

$$HO_2 + OH' \rightarrow O_2' + H_2O,$$

$$O_2' - \ominus \rightarrow O_2.$$

Соответствие с наблюденными фактами может быть получено при предположении, что процесс лимитируется стадией разряда иона молекулярного кислорода $O_2' - \ominus \rightarrow O_2$.

Тогда сила тока

$$i = k^{I} \cdot [O_2'] \cdot e^{+\frac{\varphi F}{2RT}}. \qquad (1)$$

Подставляем сюда выражение:

$$[O_2'] = k^{II} \cdot [HO_2] \cdot [OH']. \qquad (2)$$

Отсюда

$$i = k^{III} \cdot [HO_2] \cdot [OH'] \cdot e^{+\frac{\varphi F}{2RT}}.$$

Далее, находим

$$[HO_2] = k^{IV} \cdot [HO_2'] \cdot e^{+\frac{\varphi F}{RT}}. \qquad (3)$$

Отсюда следует

$$i = k^{V} [HO_2'] \cdot [OH_1'] e^{+\frac{3}{2}\frac{\varphi F}{RT}}.$$

Отсюда находим

$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln i - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln [HO_2'] - \frac{2}{3}\frac{RT}{F}\ln [OH']. \qquad (4)$$

Таким образом коэффициент наклона перед логарифмом плотности тока равен величине $\frac{2}{3}\frac{RT}{F}$, что, как мы видели, удовлетворительно согласуется с полученными экспериментальными данными. По найденным экспериментальным данным перенапряжение процесса практически не зависит от pH раствора, тогда как, согласно выведенному уравнению, перенапряжение уменьшается на 20 mV при увеличении pH на единицу.

Это расхождение легко устраняется, если принять во внимание, что общий измеряемый скачок потенциала $\varphi = \psi + \psi_1$.

Скорость процесса, в сущности, определяется лишь той частью ψ скачка потенциала, которая осуществляется непосредственно в ионной обкладке двойного слоя [19]. По аналогии с водородным перенапряжением [20] примем, что на положительно заряженной поверхности никеля положительное значение скачка ψ_1 потенциала уменьшается с увеличением концентрации щелочи по уравнению:

$$\psi_1 = k^{\mathrm{VI}} - \frac{RT}{F} \ln [\mathrm{OH}']. \tag{5}$$

Тогда уравнение (1) перепишется следующим образом:

$$i = k^{\mathrm{VII}} \cdot [\mathrm{O}_2'] \cdot e^{+\frac{\psi F}{2RT}} = k^{\mathrm{VII}} \cdot [\mathrm{O}_2'] \cdot [\mathrm{OH}']^{1/2} e^{+\frac{\varphi F}{2RT}}. \tag{6}$$

Соединяя уравнения (2), (3) и (6), находим

$$i = k^{\mathrm{VIII}} \cdot [\mathrm{HO}_2'] \cdot [\mathrm{OH}']^{3/2} \cdot e^{+\frac{3}{2}\frac{\varphi F}{RT}}. \tag{7}$$

И отсюда находим окончательно

$$\varphi = \mathrm{const} + \frac{2}{3}\frac{RT}{F} \ln i - \frac{2}{3}\frac{RT}{F} \ln [\mathrm{HO}_2'] - \frac{RT}{F} \ln [\mathrm{OH}']. \tag{8}$$

В полученном таким образом уравнении (8) перенапряжение действительно не зависит от pH раствора, что находится в согласии с описанными выше экспериментальными данными.

Следует, однако, отметить, что, согласно полученным экспериментальным данным, потенциал практически не зависит от концентрации иона перекиси в растворе, тогда как, согласно уравнениям (4) и (8), потенциал уменьшается на 40 mV при увеличении концентрации перекиси в 10 раз. Такое расхождение, возможно, объясняется тем, что помимо анодного окисления, перекись, повидимому, подвергается также частичному разложению на поверхности никеля с образованием кислорода, что может компенсировать потенциал, сдвигая его в более положительную сторону.

Следует отметить, что при введении в раствор больших количеств перекиси, порядка $0{,}1N$ и выше, коэффициент перед логарифмом плотности тока начинает приобретать меньшие значения, что, возможно, также связано с частичным разложением перекиси при увеличении ее концентрации.

Действительно, можно предположить, что образующиеся на электроде в процессе окисления свободные радикалы реагируют со свободной перекисью по схеме:

$$\mathrm{HO_2} + \mathrm{H_2O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{OH} + \mathrm{O_2}$$

или

$$\mathrm{HO_2} + \mathrm{HO_2'} \rightarrow \mathrm{OH'} + \mathrm{OH} + \mathrm{O_2},$$

с последующей реакцией:

$$\mathrm{OH} + \mathrm{H_2O_2} \rightarrow \mathrm{H_2O} + \mathrm{HO_2}$$

или

$$\mathrm{OH} + \mathrm{HO_2'} \rightarrow \mathrm{OH'} + \mathrm{HO_2}.$$

Возникающий цепной механизм распада может сыграть существенную роль в случае достаточно больших количеств перекиси в растворе. Наоборот, при малых количествах перекиси в растворе основную роль играет анодное ее окисление по описанной выше схеме. При этом имеет место электрохимический процесс анодного выделения молекулярного кислорода, протекающий без участия каких-либо высших кислородных соединений никеля.

Этот установленный факт является существенным доводом в пользу сделанного ранее предположения о том, что и при обычном выделении кислорода из гидроксильных ионов образование высших окислов никеля является лишь побочным процессом, возникающим в результате окисляющего действия атомного кислорода.

Выводы

1. Исследован процесс электрохимического выделения молекулярного кислорода на никеле в щелочных растворах за счет окисления пергидроксильных ионов.

2. Анодное выделение молекулярного кислорода протекает на поверхности окисла $Ni(OH)_2$ без участия каких-либо высших окислов никеля, так как образующийся молекулярный кислород является инертным по отношению к поверхности электрода.

Поступила
20.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Шпитальский и В. В. Пичета, ЖРФ-ХО, 60, 1351, 1928.
2. В. В. Пичета, Журн. общ. химии, 1, 377, 1931.
3. Н. А. Изгарышев, Исследования в области электродных процессов, М., 1914.
4. Н. А. Изгарышев, Электрохимия и ее технические применения, ГХТИ, 1929.
5. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы, М., 1910.
6. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 1200, 1940.
7. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
8. Л. М. Елина, Диссертация, ин-т им. Карпова, 1951.
9. Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 25, 565, 1951.
10. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
11. В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, 24, 567, 1950.
12. В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская, Журн. физ. химии, 9, 763, 1937.
13. A. Hickling a. S. Hill, Discuss. Farad. Soc., 1, 236, 254, 1947.
14. F. Foerster, Zs. phys. Chem., 69, 236, 1909.
15. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 441, 1949.
16. Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 714, 1949.
17. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949.
18. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 26, 216, 1952.
19. А. Н. Фрумкин, Усп. химии, 4, 987, 1935.
20. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 23, 413, 1949.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ β-ФАЗ В СИСТЕМЕ Pd—H

А. И. Федорова

А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова [1] показали, что перенапряжение при выделении молекулярного водорода на палладии η складывается из двух частей.

Одна из этих частей, обозначенная ими через η_2, почти не зависит от природы раствора, медленно устанавливается при включении тока, медленно исчезает после его выключения и передается на диффузионную сторону палладиевого электрода. Эта величина совпадает с равновесным потенциалом растворенного в металле водорода.

Вторая часть перенапряжения, обозначенная ими через η_1, достигающая значительной величины в щелочных растворах, не связана с процессом образования молекулярного водорода, а зависит от самой электрохимической реакции. Перенапряжение η_1 наблюдается в щелочных растворах также при электрохимическом переходе α- в β-фазу, и величина его не зависит от степени заполнения металла водородом.

В настоящей работе была поставлена цель — ближе исследовать электрохимическую кинетику фазового превращения в системе палладий — водород, а также кинетику разряда и ионизации водорода, растворенного в β-фазе.

Кинетика разряда и ионизации водорода в области фазового перехода

Экспериментальные результаты, полученные нами при изучении поведения палладированного электрода в области фазового перехода в неравновесных условиях, были частично опубликованы в статье А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой [1]. Там же описан и метод проведения опытов.

Из анализа как этих, так и полученных позже данных следует, что в кислых растворах перенапряжение на палладированном электроде при фазовом превращении незначительно. Перенапряжение в этом случае линейно зависит от плотности тока, как это наблюдается в области малых перенапряжений и при выделении газообразного водорода.

В щелочных растворах перенапряжение в области фазового перехода линейно зависит от логарифма плотности тока, что было отмечено и Ниленом [2].

Величина перенапряжения в щелочных растворах при фазовом переходе очень близка к величине перенапряжения, наблюдаемого при выделении молекулярного водорода, и должна быть поэтому связана с той стадией процесса, которая является общей для обоих случаев, т. е. со стадией разряда молекулы воды [3].

Нами был изучен подробнее спад потенциала электрода после выключения поляризующего тока. Если в области фазовых превращений анодный ток прерывается после длительной анодной поляризации, то изменение потенциала электрода происходит в две стадии, а именно — потенциал вначале падает быстро, а затем медленно приближается к равновесному значению. Если после этого включается анодный ток, то потенциал вначале быстро, а затем медленно растет до некоторого постоянного значения. Это явление хорошо заметно в щелочных растворах, в которых величина медленно спадающей части перенапряжения доходила до 0,06 V. Оно аналогично тому, которое наблюдается при выделении молекулярного

водорода на палладии и указывает, что в области фазового перехода состояние твердых фаз при прохождении тока отлично от состояния, которое устанавливается после длительного перерыва тока. Последнее, как известно, также не является вполне равновесным, так как потенциал после выключения тока при анодной поляризации несколько отличен от потенциала, устанавливающегося в таких же условиях при катодной поляризации. Возможно, что аналогичные явления имеют место также и в кислых растворах, но в последних изменение потенциала при поляризации очень

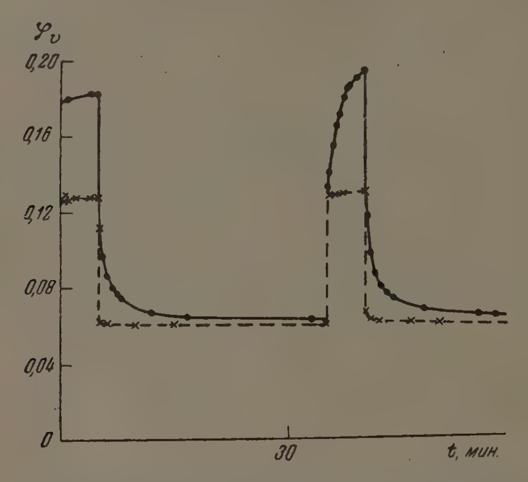


Рис. 1. Кривая изменения потенциала палладированного электрода после выключения тока со временем в области фазового перехода. Электролит — 1*N* NaOH. Температура 19,0°; точки — после длительной анодной поляризации; косые кресты — после анодной поляризации, которой предшествовала длительная катодная поляризация

мало, и наблюдение его затруднено. Явление это менее выражено, если поляризация производится катодным током. Указанное различие в поведении электрода в кислых и щелочных растворах при анодной поляризации в области фазового перехода заставляет предполагать, что условия разряда, а именно наличие большого перенапряжения при разряде в щелочных растворах, как-то влияют на структуру образующейся α-фазы. Возможно, что наличие избыточной энергии, связанное с высоким перенапряжением, благоприятствует образованию зародышей α-фазы в более высокой степени дисперсности.

Предположение, согласно которому существование медленно спадающей части перенапряжения связано с состоянием твердой фазы, подтверждается следующим опытом. Если в области фазового перехода включить анодный ток после прекращения длительной катодной поляризации, то потенциал электрода сразу принимает некоторое постоянное значение, причем величина сдвига потенциала равна быстро изменяющейся части перенапряжения в опыте, описанном выше. Медленно нарастающая часть перенапряжения в этом случае отсутствует. Аналогичное явление наблюдается, если анодный ток, включенный после катодной поляризации, размыкается. В этом случае потенциал быстро падает до того значения, которое наблюдалось до его включения, и часть кривой, соответствующая медленному изменению потенциала, также отсутствует. Повидимому, от-

клонения структуры электрода от равновесного состояния, вызванные прохождением тока при попеременной катодной и анодной поляризации, до некоторой степени взаимно компенсируются. Результаты таких опытов изображены на рис. 1. На оси абсцисс отложено время в минутах, на оси ординат — потенциал электрода по отношению к обратимому водородному электроду в том же растворе. Электролит — однонормальный раствор едкого натра.

Экспериментальные данные, полученные нами при исследовании палладированного электрода в области фазового перехода, показывают, что причиной перенапряжения на палладии в этой области являются, во-первых, замедленное протекание самой электрохимической реакции и, во-вторых, сохраняющееся некоторое время после выключения тока отклонение системы от равновесия, вызывающее сдвиг потенциала фазового перехода.

Кинетика разряда и ионизации водорода в области β-фаз

Изучение скорости разряда и ионизации водорода в области β-фаз проводилось в том же приборе, в котором исследовались равновесные β-фазы [4].

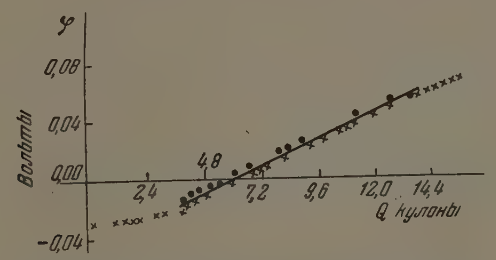


Рис. 2. Кривая зависимости потенциала палладированного электрода от пропущенного количества электричества в области β-фазы. Электролит — 32%-ная серная кислота, температура 19,0°. Видимая поверхность электрода 1 см². Вес палладиевой черни 0,095 г; точки — анодная поляризация; косые кресты — катодная поляризация

Методика проведения опытов в кислых растворах была такая же, как и в опытах по изучению равновесных β-фаз. Электрод, погруженный в электролит, катодно поляризовался до потенциала, лежащего значительно отрицательнее обратимого водородного. После этого из сосуда, в котором производилась очистка электролита, последний продавливался без соприкосновения с воздухом в ячейку с исследуемым электродом до полного обновления электролита в основной ячейке. Потенциал электрода измерялся до включения тока, включался анодный ток, измерялись время и потенциал электрода. После того как была достигнута нижняя граница β-фаз, т. е. при содержании водорода, соответствующем началу области фазового перехода, включался катодный ток. Как в случае анодной, так и в случае катодной поляризации время от времени поляризационный ток прерывался и измерялся потенциал электрода после выключения тока.

На рис. 2 приведены кривые зависимости потенциала от пропущенного количества электричества, полученные при анодной и катодной поляризации электрода в серной кислоте. Значения, соответствующие прямому и обратному ходу кривой, а также измеренные после размыкания тока, ложатся на одну прямую; иначе говоря, процесс ионизации и разряда водорода, растворенного в β-фазе, в кислых растворах протекает практически обратимо.

В щелочных растворах, для того чтобы уменьшить влияние отклонения системы от равновесия после выключения тока на потенциал электрода, пришлось несколько изменить методику измерения. После включения анодного тока на одну минуту измерялось значение потенциала электрода.

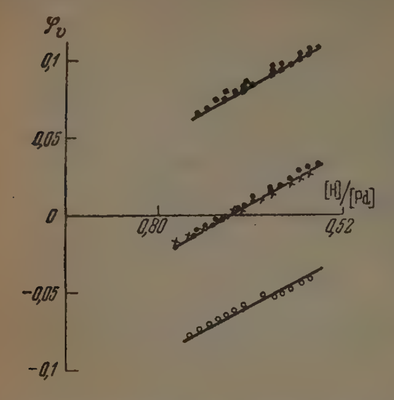


Рис. 3. Зависимость потенциала палладированного электрода от состава β-фазы. Электролит 1 *N* NaOH. Видимая поверхность 1 см. Вес осадка черни 0,0096 г. Температура 19,0°; черные квадраты — потенциал при анодной поляризации током; ○○○○ — потенциал при катодной поляризации. Плотность тока 9 · 10^{-3} А; точки— потенциал электрода после размыкания анодного тока; косые кресты — потенциал электрода после размыкания катодного тока

Затем ток прерывался, и измерялся потенциал без тока. После этого включался катодный ток, через минуту измерялось значение потенциала, ток выключался, измерялся потенциал без тока, вновь включался анодный ток, и указанные операции повторялись в той же последовательности несколько раз. Затем электрод анодно поляризовался в течение нескольких минут. В новом состоянии электрода описанные выше операции повторялись несколько раз и т. д.

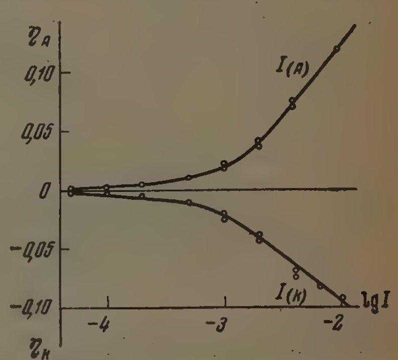


Рис. 4. Зависимость перенапряжения от lg *I* в области β-фазы палладированного электрода. Электролит — 1*N* NaOH. Видимая поверхность 1 см². Вес осадка палладиевой черни 0,0024 г. Температура 20,0°

На рис. 3 приведена зависимость потенциала палладированного электрода от количества пропущенного через электрод электричества в щелочных растворах. Верхняя прямая выражает изменение потенциала электрода в области β-фаз при прохождении анодного тока. Нижняя прямая выражает изменение потенциала электрода в области β-фаз при прохождении катодного тока. Средняя прямая характеризует изменение равновесного потенциала в той же области в зависимости от содержания водорода в палладии. Как видно из рисунка, прямые располагаются параллельно.

Таким образом, в согласии с результатами, приведенными в статье А. Н. Фрумкина и Н. А. Аладжаловой, на основании измерения перенапряжения при фазовом переходе перенапряжение, связанное с самой электрохимической реакцией, как в случае разряда, так и в случае ионизации водорода, не зависит от содержания водорода в β-фазе, что полностью соответствует выводам из теории замедленного разряда.

Кривые рис. 4 выражают зависимость величины отклонения потенциала палладированного электрода от равновесного потенциала β-фазы того же состава от логарифма плотности тока, полученные при анодной и катодной поляризации тем же методом, т. е. с применением попеременной катодной и анодной поляризации. Как видно из рисунка, при доста-

точно высоких плотностях тока наблюдается линейная зависимость между величиной перенапряжения и логарифмом плотности тока с коэффициентом пропорциональности, приближенно равным 0,08—0,09*. Катодная и анодная ветви кривой приблизительно симметричны. Результаты эти также находятся в согласии с выводами из теории замедленного разряда и могут рассматриваться как ее подтверждение. Наличие перенапряжения при разряде иона водорода в том случае, когда образующийся атом входит в однородную β-фазу и при обратном процессе ионизации растворенных атомов, может быть объяснено только медленностью самого электрохимического процесса. На это уже указывает наблюдаемая зависимость перенапряжения от состава раствора. Явления эти были бы необъяснимы с точки зрения теорий, связывающих водородное перенапряжение целиком с медленностью десорбционных стадий [5].

Выражаю большую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за указания и консультации, данные мне при выполнении настоящей работы.

Выводы

Показано, что перенапряжение при $\alpha \rightleftarrows \beta$ переходе в системе палладий — водород в щелочных растворах определяется медленностью самой электрохимической реакции и неравновесным состоянием возникающей при этом новой фазы.

Перенапряжение при разряде молекул воды на однородной β-фазе и при ионизации растворенного в β-фазе водорода равны между собой, не зависят от содержания водорода в β-фазе и при достаточном отклонении от равновесного потенциала меняются с плотностью тока по логарифмическому закону. Полученные результаты находятся в согласии с теорией замедленного разряда.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
22. V. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
2. P. Nylen, Zs. Elektrochem. 43, 915, 1937.
3. С. Д. Левин и П. Д. Луковцев, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
4. А. И. Федорова и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 27, 247, 1953.
5. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.

* Величина коэффициента b была бы, вероятно, несколько выше, если бы измерения можно было продолжить до более высоких плотностей тока.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ ФОРМАМИД — ДИЭТИЛФОРМАМИД, ИЗМЕРЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ МАССИВНОГО КАЛОРИМЕТРА ДЛЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЖИДКОСТИ

Е. Н. Васенко и М. Г. Бланк

Изучая физико-химические свойства системы формамид — диэтилформамид, мы столкнулись с необходимостью измерить тепловой эффект смешения в этой системе, применяя малые количества указанных жидкостей ввиду значительных трудностей получения их в чистом, пригодном для исследования, виде.

Исходя из наличия резко выраженного максимума на изотермах вязкости в данной системе [1], следовало ожидать значительного теплового эффекта взаимодействия, что позволяло применить калориметр с относительно большим тепловым значением. Мы воспользовались результатами исследования методики массивного калориметра, проведенного М. М. Поповым [2] и С. М. Скуратовым, и сконструировали простой массивный калориметр с управляемой оболочкой для малых количеств жидкостей. В своей конструкции мы предусмотрели устройство для быстрого установления теплового равновесия в системе калориметр — оболочка, значительно упростив аналогичное устройство, примененное впервые Свентославским и Чохральским при исследовании процесса старения сплавов [3]. Схема калориметра дана на рисунке.

Схема калориметра: *1* — боек, *2* — калориметрический сосуд; *3* — крышка, *4* — медный сосуд, *5* — пластинки, *6* — кольцевые борозды, *7* — нагреватель, *8* — устройство для выравнивания температуры, *9* — трубки, *10* — кольцо, *11* — паз для герметизации гнезда, *12* — гнездо, *13* — крышка гнезда солей Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Be^{++} и Ag^{+}

Простой массивный калориметр для малых количеств жидкости состоит из: латунного бойка *1*, покрытого слоем полимеризованного бакелитового лака, верхняя часть его изготовлена из фибры; калориметрического латунного тонкостенного, луженого внутри, цилиндрического сосуда *2*, емкостью около 8 см^3 (поверх олова сосуд *2* покрыт бакелитовым лаком); латунной крышки *3* с отверстием для бойка, внутренняя часть которой также покрыта полимеризованным лаком; массивного медного сосуда *4* с цилиндрическим углублением, в которое плотно вставляется калориметрический сосуд *2*; эбонитовых пластинок *5*, фиксирующих положение массивного медного сосуда и прикрепленных одним концом к последнему, а другим — к латунному кольцу *10* крышки гнезда; на боковой конусообразной поверхности медного сосуда *4* нарезаны кольце-

вые борозды *6*, шириной и глубиною 2 мм, также изолированные слоем бакелитового лака; в эти борозды помещен константановый нагреватель *7*, длиною 60 см и сопротивлением в 15,61 ома, дополнительно изолированный шелком; устройства для быстрого выравнивания температуры калориметра и оболочки *8*, состоящего из полого сосуда «ведерка», которое может перемещаться в вертикальной плоскости при помощи трубок *9*, пропущенных сквозь специальные трубки в крышке гнезда калориметра; паза для герметизации гнезда *11*, гнезда *12*, крышки гнезда *13*.

Методика работы

Одна из жидкостей отвешивается непосредственно в калориметрический сосуд *2*, вторая помещается туда же в запаянной стеклянной ампуле. Собранный калориметр помещают в гнездо, паз которого заполняется солидолом для герметизации, и гнездо опускают в оболочку с водой. «Ведерко» поднимают вверх доотказа, чтобы оно плотно охватило массивный медный сосуд, и соединяют «ведерко» резиновыми трубками с малой турбинкой или даже просто с воронкой, подвешенной над калориметром, и в течение 5—6 мин. прокачивают (или проливают) воду из оболочки, нагретую на 1—2 градуса выше или ниже заданной температуры опыта, через «ведерко». Затем доводят температуру оболочки до заданной, несколько опускают «ведерко» и включают зеркальный самонивелирующийся гальванометр (типа φ).

При помощи трех последовательно соединенных термопар медь-константан, одни спаи которых укреплены на верхней горизонтальной части медного сосуда *4*, а другие, также при помощи бакелитового лака, прикреплены к крышке гнезда с внутренней стороны, можно с точностью до 0,001° определить разность температур калориметра и оболочки. Если имеется еще заметная разность температур, поднимают снова «ведерко» и пропускают через него дополнительно немного более теплой или холодной воды, пока при включенном гальванометре «зайчик» не установится на нуле. Тогда опускают «ведерко» на дно гнезда в специально для этого устроенное конусообразное углубление и начинают обычный калориметрический опыт. Температура оболочки изменяется добавлением горячей или холодной воды; электрический нагрев воды нежелателен из-за резкого смещения нуля гальванометра при включении и выключении тока в нагревателе.

Главный период первой части опыта (смешение при раздавливании ампулы со второй жидкостью в калориметре) продолжается 10—15 мин., в течение которых несколько раз производится перемешивание раствора легкими движениями бойка; после установления равномерного хода температуры производится измерение теплового значения всей системы (калориметр плюс медный сосуд со всеми приспособлениями плюс полученный в калориметре раствор) либо методом сравнения по методу Свентославского — Пфаундлера [2, стр. 327], либо при помощи потенциометра ППТВ-1 и делителя напряжения к нему.

В первом случае применяется второй калориметр, состоящий из массивного медного блока, весом 283,5 г, таких же точно размеров и формы, как массивный сосуд *4* в первом калориметре. В верхней части медного блока просверлено цилиндрическое отверстие глубиной около 30 мм, в которое помещена тонкостенная стеклянная трубочка с намотанным на нее константановым нагревателем такого же сопротивления, как и у первого нагревателя. Все остальное — гнездо, «ведерко», оболочка, ее перемешивание и регулировка—точно такое же, как и у первого калориметра. При измерении теплового значения постоянный ток силою 100—110 мА пропускается последовательно через оба нагревателя, температура оболочек первого и второго калориметра поддерживается равной температуре каждого из калориметров и контролируется при помощи выверенных

термометров Бекмана с делениями в 0,01°. Тепловое значение системы первого калориметра вычисляется по известной массе медного блока и изменению его температуры.

Во втором случае как питание потенциометра, так в дальнейшем и нагрев калориметра осуществляется при помощи сухих батарей типа БНС МВД-500. Включение тока в нагревателе и пуск секундомера осуществляется по возможности одновременно без специальных пусковых приспособлений.

Действие калориметра I проверялось несколько раз, как пустого, так и содержащего воду в качестве жидкости с известной теплоемкостью. В табл. 1 приведены результаты нескольких опытов по определению теплового значения этого калориметра.

Таблица 1

Повышение темперaт. в градус.	Напряжение на концах нагревателя	Время прохождения тока в секундах	Тепловое значение калориметра
1,147	1,7130	616,1	24,142
1,142	1,7219	605,0	24,372
1,130	1,7005	613,4	24,032
1,187	1,6982	647,8	24,097
1,104	1,6991	606,6	24,308
1,110	1,7017	607,4	24,262
		Среднее	24,202

Средняя ошибка определения равна 0,112 кал/град., что составляет 0,46% теплового значения калориметра.

Главный период второй части опыта при времени нагрева, равном 10 мин., продолжается обычно около 20 мин.; в первом варианте нашего калориметра нагреватель располагался между калориметрическим сосудом *2* и медным сосудом *4*, при этом главный период был несколько короче, но сама конструкция нагревателя была более уязвимой, в то время как второй, описанный здесь вариант нагревателя действует безотказно уже в течение 4 мес. и может быть в случае необходимости очень легко заменен другим. Удлинение же главного периода при применении внешнего нагревателя в адиабатическом калориметре не отзывается на точности измерений, как это было показано С. М. Скуратовым [4].

Приступая к измерениям в системе формамид — диэтилформамид, мы провели предварительно несколько ориентировочных опытов с определением теплового значения по методу Свентославского — Пфаундлера; результаты опытов приводим в табл. 2.

Таблица 2

Повышение температуры при смешении	Повышение температуры при нагреве		N_D	Q_M
	в I калориметре	во II калориметре		
0,098	0,924	0,847	0,0280	20,50
0,311	0,779	0,765	0,1394	128,17
0,516	1,420	1,370	0,1836	178,18

Тепловое значение второго калориметра равно 26,239 кал/град.

Все детали описанных калориметров изготовлены кафедрами и мастерскими Львовского политехнического института.

Результаты измерений

Определение теплоты смешения в системе формамид — диэтилформамид было проведено нами при 25° в описанном выше калориметре, с определением теплового значения системы по второму методу; напряжение на концах нагревателяпри этом измерялось при помощи потенциометра ППТВ-1 и второго самонивелирующегося зеркального гальванометра типа φ.

Результаты опытов приведены в табл. 3, где Δt — наблюденное повышение температуры при смешении указанных там же весовых количеств реагентов, N_D — мольная доля диэтилформамида, Q_M — тепловой эффект смешения при расчете на моль раствора.

Таблица 3

Вес формамида	Вес диэтилформамида	Δt	N_D	Q_M
3,4878	0,4182	$0,211_5$	0,05069	73,122
1,3992	0,5150	0,260	0,14080	185,88
0,9181	0,5132	0,242	0,19931	242,04
1,1150	0,9478	0,407	0,27462	302,69
0,8604	1,0408	0,387	0,35008	331,24
0,8532	1,2822	0,426	0,40094	352,75
0,8934	2,1105	0,491	0,51266	335,08
1,0395	3,5162	0,561	0,60100	278,37
0,3918	1,3323	0,226	0,60227	277,24
0,5480	3,2678	0,383	0,72680	235,11
0,5410	3,6264	0,375	0,74908	209,40
0,2442	3,2276	0,180	0,85478	130,28

Обсуждение результатов

Как следует из приведенных в табл. 3 величин, сконструированный нами калориметр показал достаточную чувствительность и точность в работе, несмотря на то что количества жидкостей в разных опытах были совершенно различными.

Относительно большие тепловые эффекты смешения в исследованной системе говорят в пользу значительной энергии образования межмолекулярной водородной связи между азотом аминогруппы формамида и кислородом диэтилформамида. При внедрении молекул диэтилформамида в жидкий формамид в среднем на каждую возникающую водородную связь между разнородными молекулами должна быть разорвана минимум одна водородная связь между молекулами формамида; если еще учесть при этом высокую степень ассоциации формамида и сравнительно небольшой мольный объем его (39,86 против 111,16-мольного объема диэтиформамида), станет ясным, что высказанное выше предположение о равном числе разрываемых и образуемых связей является маловероятным; скорее следует предположить, что на каждую образуемую при смешении водородную связь разрывается в среднем 1,5—2 связи, и, следовательно, энергия связи разнородных молекул значительно превосходит энергию связи между молекулами формамида. Отмеченный нами факт является, очевидно, следствием резкого возрастания электроотрицательности атома кислорода при замещении в аминогруппе формамида атомов водорода на этильные группы в диэтилформамиде.

Выводы

1. Сконструирован простой массивный калориметр с управляемой оболочкой для определения тепловых эффектов смешения с затратой малых количеств жидкостей.

2. Точность и чувствительность калориметра проверены контрольными опытами и оказались достаточными для проведения намеченных измерений; общий вес обеих жидкостей в отдельных опытах колебался в пределах от 2 до 4 г.

3. Сконструировано простое устройство для быстрого выравнивания температуры калориметра и оболочки.

4. Определены тепловые эффекты смешения системы формамид — диэтилформамид при 25° в интервале от 5 до 85 мольных процентов диэтилформамида.

5. Знак и величина полученных значений тепловых эффектов позволяют высказать предположение о значительной энергии водородной связи между азотом формамида и кислородом диэтилформамида, эта энергия заметно превосходит энергию подобной связи между молекулами формамида.

6. Причина такого значительного возрастания энергии водородной межмолекулярной связи заключается, повидимому, в резком возрастании электроотрицательности кислорода карбонильной группы при замене водорода в аминогруппе формамида на этильные радикалы в молекуле диэтилформамида.

Политехнический институт
Львов

Поступила
24.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Васенко и С. М. Дубровский, Журн. физ. химии, **27**, 281, 1953.
2. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, ОНТИ, Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
3. W. Świętosławski i J. Czochralski, Wiad. Inst. Metal., **3**, 59, 1936.
4. С. М. Скуратов, Коллоидный журнал, **9**, 133, 1947.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ИНВЕРСИИ

К. Н. Коваленко и Н. А. Трифонов

К настоящему времени по поверхностному натяжению двойных жидких систем в литературе имеется большой экспериментальный и теоретический материал, свидетельствующий о возможности применения этого свойства в физико-химическом анализе [1—4]. Однако расшифровка химической диаграммы: поверхностное натяжение (σ) — состав в смысле объяснения процессов, протекающих внутри жидкой фазы, подчас осложняется поверхностными явлениями [2, 5] и, в частности, адсорбцией. Так, например, слабое химическое взаимодействие, а также небольшой термический распад ассоциированных молекул компонентов системы невсегда рельефно отражаются на изотермах $\sigma(c)$. В этом случае только комплексное изучение нескольких свойств дает возможность вскрыть с наибольшей полнотою характер взаимоотношений компонентов в объеме жидкой системы. При глубоких химических процессах в системах поверхностное натяжение оказывается достаточно чувствительным свойством.

Влияние адсорбции на форму изотермы σ (c) особенно заметно тогда, когда компонент с меньшим поверхностным натяжением является поверхностно-активным веществом. При этом явления, происходящие в объеме жидкой фазы, в значительной степени маскируются адсорбцией поверхностно-активного компонента.

Только при одинаковых значениях поверхностного натяжения обоих компонентов адсорбция их молекул не имеет места, и таким образом ее влияние на форму изотермы исключается. В этом случае даже слабо выраженные процессы химизма или термического распада, возникающие в системе при взаимном смешении ассоциированных жидкостей, легко могут быть обнаружены по форме изотермы поверхностного натяжения.

Известно, что абсолютные температурные коэффициенты σ для различных индивидуальных жидкостей колеблются в пределах ~ от 0,06 до 0,16 эрг/см². Если взять для двойной системы компоненты с близкими значениями σ, но различными температурными коэффициентами этого свойства (γ), то политермы обеих жидкостей, представляющие собой практически прямые линии, пересекутся в точке, соответствующей той температуре, при которой их поверхностные натяжения одинаковы. Эта точка была названа Р. В. Мерцлиным и Н. А. Трифоновым [6, 2] точкою инверсии, а отвечающая ей температура — температурой инверсии, ибо при дальнейшем повышении температуры компоненты в отношении их поверхностной активности относительно друг друга меняются местами. Если, например, компонент A (рис. 1) при температуре ниже инверсионной обладает бо́льшим σ и бо́льшим же γ по сравнению с компонентом B, то выше температуры инверсии наблюдается обратная картина, т. е. σ_A становится меньше, чем σ_B. Ниже инверсионной точки адсорбируется компонент B, выше нее — компонент A. Следует подчеркнуть, что все эти рассуждения относятся к жидкостям, у которых температурные коэффициенты поверхностного натяжения различны. Естественно, что при равенстве этих величин ни пересечения политерм σ, ни инверсии состава поверхностного слоя не будут наблюдаться.

Точку инверсии можно найти либо графически, как точку пересечения политерм компонентов, либо аналитически, подсчитав уравнения политерм компонентов по способу наименьших квадратов и решив эти уравнения совместно.

Для нормальной системы изотерма $\sigma(c)$ при температуре инверсии (или, в общем случае, при одинаковых значениях σ компонентов) должна быть прямой линией, параллельной оси состава, как это следует, например, из уравнения Стахорского (7):

$$\sigma = \frac{\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1(1-x) + \sigma_2 x},$$

где σ, σ_1, и σ_2 — соответственно поверхностное натяжение раствора и компонентов, x — молярная доля первого компонента.

Как отмечалось одним из нас и Р. В. Мерцлиным [8], компоненты нормальной жидкой системы при температуре инверсии поверхностного натяжения её являются изофлюидными, т. е. их молекулы относятся друг к другу так, как молекулы одного и того же вещества [9].

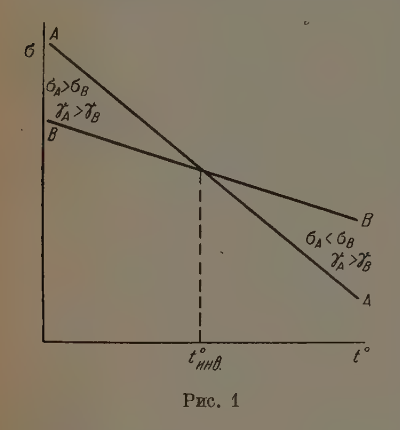


Рис. 1

Из прямолинейности изотерм $\sigma(c)$ при температуре инверсии следует, что в точке инверсии происходит пересечение не только политерм σ компонентов, но и политерм растворов системы.

У системы, содержащей химически невзаимодействующие ассоциированные жидкости, изотерма $\sigma(c)$ при температуре инверсии будет иметь минимум, по глубине которого можно качественно судить о степени термического распада компонентов. Это легко понять, если учесть, что ассоциированные жидкости обладают более высоким поверхностным натяжением, чем те же жидкости в нормальном состоянии, что подтверждается сопоставлением σ простых жидкостей и их полимерных модификаций [2,10]. Здесь адсорбция будет подчеркивать явление распада.

Системе с химическим взаимодействием, в результате которого образуется термически диссоциирующее соединение, должна соответствовать при температуре инверсии изотерма $\sigma(c)$ с максимумом. Очевидно, что во многих случаях подобный характер изотерм будет сохраняться и при температурах, близких к температуре инверсии. Изложенные выше соображения о форме изотерм $\sigma(c)$ нормальной системы и других систем при температуре инверсии и близких к ней температурах подтверждаются полученными нами экспериментальными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поверхностное натяжение измерялось методом наибольшего давления образования газовых пузырьков с дополнениями, предложенными Н. А. Трифоновым и Г. К. Александровым [3] для предохранения изучаемых растворов от увлажнения и фракционированного испарения.

Пробирка с исследуемым раствором помещалась в термостат обычного типа, снабженный толуольным терморегулятором. Для измерений ниже 60° применялся водяной термостат, для более высоких температур — термостат, наполненный вазелиновым маслом. В обоих случаях температура поддерживалась постоянной в пределах 0,1°. Чистота исходных веществ контролировалась измерением плотности пикнометрическим методом и показателя преломления при помощи рефрактометра Аббе.

Система бензол — мезитилен

Для установления формы изотермы $\sigma(c)$ нормальной системы при температуре инверсии и близких к ней температурах нами была изучена система бензол — мезитилен, оба компонента которой близки по своей природе и нормальны [11].

Мезитилен настаивался над ртутью и дважды перегонялся над нею. Собрана фракция в пределах 164—165° при нормальном давлении:

$$d_4^{20^\circ} = 0,8626 \text{ и } n_D^{20^\circ} = 1,4954.$$

Бензол вымораживался, осушался металлическим натрием и затем подвергался фракционированной перегонке. Использована в работе фракция, кипящая в пределах 80,4—80,5° при нормальном давлении:

$$d_4^{20^\circ} = 0,8789 \text{ и } n_D^{20^\circ} = 1,5014.$$

По σ системы в литературе имеются лишь неполные данные Мортцуна для 15°, приведенные у Тиммерманса [12].

Политермы σ бензола и мезитилена, построенные по литературным данным [13], оказались практически прямолинейными, пересекающимися при 32,8°.

Поверхностное натяжение системы было измерено при 10; 32,8 и 55°. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение системы бензол — мезитилен

Мол % C_6H_6	Поверхностное натяжение		
	10°	32,8°	55°
0	29,57	27,27	25,09
25	29,57	27,27	24,73
50	29,63	27,27	24,51
75	29,75	27,27	24,37
100	30,23	27,27	24,37

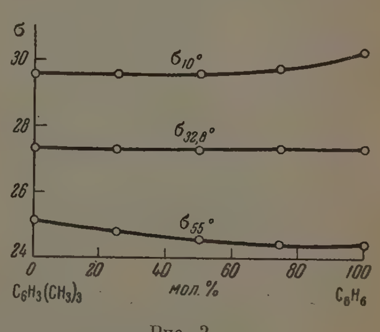


Рис. 2

Изотермы поверхностного натяжения при температурах 10 и 55° (т. е. ниже и выше $t_{\text{инв}}$) представляют собой вогнутые от оси концентраций линии (рис. 2), совпадающие в пределах ошибок опыта со значениями, вычисленными по приведенному выше уравнению К. М. Стахорского.

Изотерма $\sigma(c)$ при температуре инверсии имеет вид прямой линии, параллельной оси абсцисс, что также находится в полном согласии с этим уравнением.

Основываясь на общеизвестных представлениях, развитых Гиббсом, можно сказать, что при температурах, более низких, чем температура инверсии, будет адсорбироваться мезитилен с меньшим σ, чем бензол; выше температуры инверсии будет адсорбироваться бензол, имеющий при этих температурах меньшее σ, чем мезитилен. Происходит, таким образом, инверсия состава поверхностного слоя.

Аналогичные изотермы были обнаружены и в нормальных системах: бензол — толуол и бензол — метаксилол, изученных одним из нас и Г. К. Александровым [2].

Система н-масляная кислота — хлороформ

Компоненты данной системы являются ассоциированными жидкостями. Внутреннее трение, измеренное нами при 0 и 33°, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия в системе: изотермы этого свойства вогнуты от оси состава.

Компоненты очищались так. Нормальная масляная кислота подвергалась фракционированной перегонке. В работу взята фракция, кипящая в пределах 162,4—162,6° при давлении 753 мм:

$$d_4^{20^\circ} = 0{,}9627 \text{ и } n_D^{20{,}3^\circ} = 1{,}3980.$$

Хлороформ обрабатывался концентрированной серной кислотой, промывался 0,1N раствором карбоната натрия, затем—дестиллированной водой, осушался хлористым кальцием и перегонялся.

Собрана фракция в пределах 60,6—60,8° при 755 мм:

$$d_4^{18} = 1{,}4840 \text{ и } n_D^{18^\circ} = 1{,}4463.$$

Поверхностное натяжение системы до нас не изучалось. Нами это свойство измерено при 0 и 38° ($t_{\text{инв}} = 33°$).

Опытные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Поверхностное натяжение системы н-масляная кислота — хлороформ

Мол % $CHCl_3$	Поверхностное натяжение	
	0°	33°
0	28,73	25,57
25	28,73	25,38
50	29,02	25,32
75	29,39	25,40
100	30,04	25,57

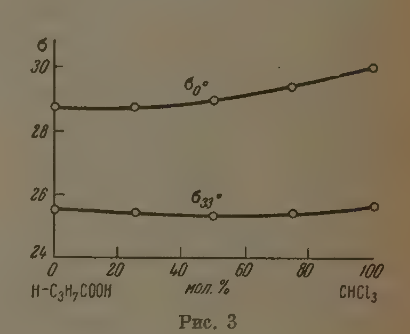


Рис. 3

Как видно из рис. 3, изотерма поверхностного натяжения при 0° вогнута от оси абсцисс; при температуре инверсии (33°) она имеет минимум, обусловленный равенством σ компонентов и говорящий о небольшом распаде ассоциированных молекул при растворении компонентов друг в друге, что хорошо согласуется с нашими данными по внутреннему трению.

Система изоамиловый спирт — этилацетат

Компоненты данной системы, как и в предыдущем случае, относятся к ассоциированным жидкостям.

Изоамиловый спирт (изобутилкарбинол) осушался нами над плавленным поташом и перегонялся. Для работы взята фракция, кипящая при 131,1—131,5° под давлением 765 мм:

$$d_4^{18^\circ} = 1{,}8133 \text{ и } n_D^{18^\circ} = 1{,}4085.$$

Этилацетат промывался раствором бикарбоната натрия, затем—водой, осушался продолжительное время над прокаленным хлористым кальцием и перегонялся. Собрана фракция в пределах 77,1—77,2° при 760 мм:

$$d_4^{25^\circ} = 0{,}8936 \text{ и } n_D^{20^\circ} = 1{,}3720.$$

Поверхностное натяжение системы при 18° было изучено до нас Уотмауфом [14]. Нами это свойство измерялось при температуре инверсии (25,4°), а также при 0 и 31°.

Результаты эксперимента даны в табл. 3.

Таблица 3

Поверхностное натяжение системы изоамиловой спирт — этилацетат

Мол % спирта	Поверхностное натяжение		
	0°	25,4°	31°
0	26,57	23,54	22,89
25	26,14	23,32	22,67
50	25,70	23,25	22,82
75	25,63	23,32	22,82
100	25,56	23,54	23,10

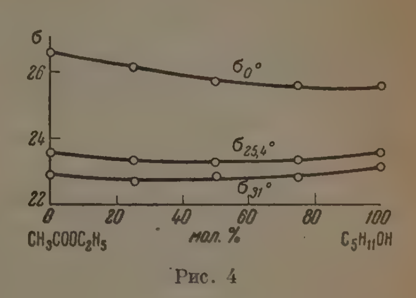


Рис. 4

Как видим из рис. 3 и 4, отношения компонентов в данной и предыдущей системах аналогичны, т. е. изотермы $\sigma(c)$ при температуре инверсии характеризуются минимумом.

Подобные же отношения имеют место в системе толуол — уксусная кислота, изученной Рамзаем и Астоном [13] при нескольких температурах. Здесь минимум сохраняется во всей области температур (от 15 до 131,6°), в том числе и при температуре инверсии, равной 78°.

Можно также указать на систему уксусная кислота — циклогексан [15] и системы, изученные Уотмауфом [14], содержащие ассоциированные жидкости (одну или обе) и имеющие при температуре опыта близкие значения σ: уксусная кислота с четыреххлористым углеродом, бензолом, хлороформом, подистыми метилом и этилом, бензол — иодистый этил, хлороформ — четыреххлористый углерод, сероуглерод — дихлорэтан. Изотермы $\sigma(c)$ всех этих систем представляют собой кривые с минимумом, обусловленным заметной термической диссоциацией молекул компонентов.

По другим свойствам наша система изоамиловый спирт — этилацетат почти не исследовалась. Хиробе [12] изучал теплоты смешения при 25°. Им показано, что смешение сопровождается поглощением тепла, что подтверждает наличие термического распада, обнаруженного в системе и по изотермам поверхностного натяжения.

Система пиридин — этиланилин

Эта система была изучена нами в предположении, что химическое взаимодействие в ней не имеет места.

Пиридин настаивался над едким кали и перегонялся при 115,5° под нормальным давлением

$$d_4^{20^\circ} = 0{,}9820 \text{ и } n_D^{20^\circ} = 1{,}5062.$$

Этиланилин подвергался фракционированной перегонке сперва под обычным давлением, затем — в вакууме. Использована в работе фракция, кипящая при 78,9—79° под давлением 8—9 мм

$$d_4^{20^\circ} = 0{,}9623 \text{ и } n_D^{20^\circ} = 1{,}5540.$$

Система до нас не изучалась ни по одному из свойств.

Температура инверсии равна 42°. Результаты измерений поверхностного натяжения приведены в табл. 4.

Изотермы поверхностного натяжения при всех температурах имеют форму кривых, выпуклых от оси состава; при температуре инверсии наблюдается небольшой максимум.

Повидимому, выпуклость изотерм $\sigma(c)$ обусловлена химическим взаимодействием в системе, которое особенно ясно обнаруживается при температуре инверсии появлением на изотерме максимума.

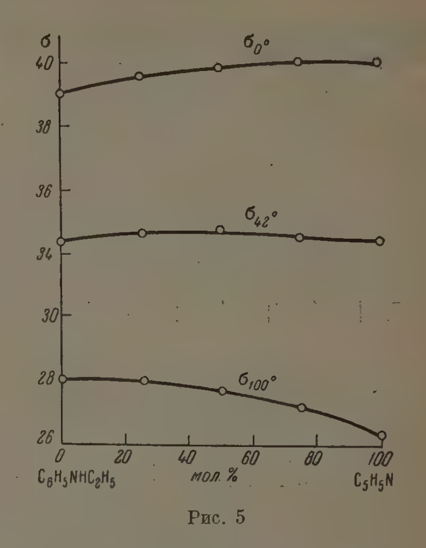


Рис. 5

Таблица 4

Поверхностное натяжение системы пиридин — этиланилин

Мол % C_5H_5N	Поверхностное натяжение		
	0°	42°	100°
0	39,03	34,36	28,07
25	39,55	34,58	28,00
50	39,84	34,65	27,71
75	39,95	34,43	27,19
100	40,07	34,36	26,32

Чтобы подтвердить наше предположение о химическом взаимодействии между пиридином и этиланилином, мы измерили внутреннее трение этой системы как свойство, наиболее чувствительное к изменению молекулярного состояния компонентов при их взаимном растворении.

Интересно было также установить, по возможности, характер взаимоотношений между аминами вообще в системах, аналогичных данной. Для этого нами было исследовано поверхностное натяжение и внутреннее трение систем: хинолин — этиланилин и хинолин — анилин. Изотермы изученных свойств убедительно говорят о наличии в системах химического взаимодействия [5, 16].

Система дифениламин — хинолин

Дифениламин очищался двукратной перекристаллизацией из авиационного бензина и осушался в вакуум-эксикаторе; чистый препарат имел температуру плавления 53,2°. Хинолин подвергался осушке над едким кали в течение продолжительного времени и затем дважды перегонялся. В работе использована фракция, собранная при 236,2—236,5° (при давлении 760 мм)

$$d_4^{20°} = 1{,}0943 \text{ и } n_D^{20°} = 1{,}6258.$$

В этой системе, изученной нами по плавкости, внутреннему трению и поверхностному натяжению, также обнаружено химическое взаимодействие, в результате которого образуется соединение 1 : 1, термически диссоциированное в растворе.

Поверхностное натяжение измерялось при 60 и 90°. При этих температурах, близких к температуре инверсии, разница в значениях σ компонентов не превышает 0,7 эрг/см². Ниже приводятся данные по поверхностному натяжению системы (табл. 5).

Максимум на изотермах $\sigma(c)$ (рис. 6) служит несомненным доказательством химического взаимодействия между дифениламином и хинолином.

Таблица 5

Поверхностное натяжение системы дифениламин — хинолин

Мол % C_9H_7N	Поверхностное натяжение	
	60°	90°
0	39,82	36,70
20	40,35	37,56
40	40,93	37,85
60	41,04	37,88
80	40,76	37,62
100	40,53	37,06

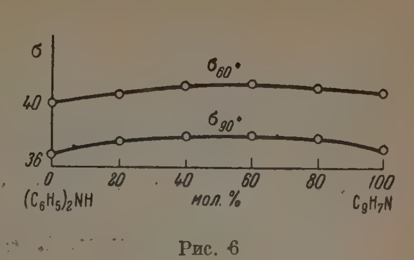


Рис. 6

Выводы

1. Изучено поверхностное натяжение нормальной системы бензол — мезитилен; показано, что при температуре инверсии, которой отвечает равенство значений поверхностного натяжения компонентов, изотерма σ (c) этой системы представляет собою прямую линию в полном соответствии с уравнением Стахорского.

2. Отмечено, что при температуре инверсии, а в некоторых случаях и при близких к ней температурах, изотермы поверхностного натяжения систем, содержащих ассоциированные жидкости, позволяют обнаружить наличие как слабого химического взаимодействия, так и небольшого термического распада молекул компонентов в их взаимном растворе.

Это подтверждено экспериментально, с одной стороны, на системах: пиридин — этиланилин и дифениламин — хинолин, с другой стороны на системах нормальная масляная кислота — хлороформ и изоамиловый спирт — этилацетат, давших изотермы поверхностного натяжения соответственно с максимумом и минимумом при температуре инверсии (за исключением системы дифениламин — хинолин, которая изучена при температурах близких, но отличных от температуры инверсии).

Ростовский-на-Дону государственный университет им. В. М. Молотова

Поступила 27.V.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Мерцлин, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 7, 265, 1935.
2. Н. А. Трифонов, Физико-хим. анализ двойных жидких систем по форме изотерм поверхностного натяжения, Докт. дисс., Рост. гос. ун-т, 1940. ДАН, 55, 4, 1947; Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 108, кн. 1, химия, вып. 4; 3, 1948.
3. Н. А. Трифонов и Г. К. Александров, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 12, 85, 1940; там же, Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин, стр. 139.
4. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig, 1923.
5. К. Н. Коваленко, Поверхностное натяжение двойных систем, содержащих ассоциированные жидкости. Канд. дисс., Рост. гос. ун-т, 1947.
6. Р. В. Мерцлин и Н. А. Трифонов, Журн. физ. хим., 5, 6, 1934.
7. К. М. Стахорский, Zs. Elektrochem., 34, 111, 1928.
8. Н. А. Трифонов и Р. В. Мерцлин. Журн. физ. химии, 5, 1397, 1934.
9. Е. В. Бирон, ЖРФ-ХО, 44, 1264, 1912.
10. Э. Райдил, Химия поверхностных явлений, Л., 1936.
11. Ч. Ф. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, 1937.
12. J. Timmermans, Les solutions concentrées, Paris, 1936.
13. Справочник физ.-хим. и техн. величин, прилож. к Т. Э. 10, М., 1933.
14. Whatmough, Zs. phys. Chem., 39, 129, 1902.
15. Б. Я. Тейтельбаум, Е. Е. Сидорова и С. Г. Ганелина. Изв. Казанского фил. АН СССР, Хим. ин-т им. акад. А. Е. Арбузова, 1, 115, 1950.
16. К. Н. Коваленко и Н. А. Трифонов, Журн. общ. химии, 20, 1131, 1950.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

I. АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ В НАФТАЛИНЕ

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский

Тепловое расширение обыкновенно описывается при помощи главных коэффициентов расширения: α_{11}, α_{22}, α_{33}. Эти величины численно равны изменению единицы длины кристалла в направлении главных осей эллипсоида теплового расширения при нагревании кристалла на 1° С.

Тепловой эллипсоид возникает вследствие деформации шара единичного радиуса. Поэтому каждый радиус-вектор эллипсоида представляет собой величину $1 + \Delta$, где Δ —коэффициент линейного расширения в направлении рассматриваемого радиуса-вектора, равный

$$\Delta = \alpha_{11}x^2 + \alpha_{22}y^2 + \alpha_{33}z^2. \quad (1)$$

В этом уравнении тепловое расширение отнесено к главным осям эллипсоида.

Тепловое расширение кристалла, выраженное по отношению к осям кристаллической решетки, можно представить в виде:

$$\Delta = A_1\alpha^2 + A_2\beta^2 + A_3\gamma^2 + A_4\beta\gamma + A_5\gamma\alpha + A_6\alpha\beta, \quad (2)$$

где A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6,— константы, характеризующие расширение, а α, β, γ— направляющие косинусы данного направления по отношению к прямоугольной системе координат, связанной с кристаллом.

Для моноклинного кристалла, благодаря требованиям симметрии, направления α, β, γ; $\alpha, \overline{\beta}, \gamma$; $\overline{\alpha}, \beta, \overline{\gamma}$; $\overline{\alpha}, \overline{\beta}, \overline{\gamma}$ эквивалентны. Поэтому $A_4 = A_6 = 0$ и формула приобретает вид:

$$\Delta = A_1\alpha^2 + A_2\beta^2 + A_3\gamma^2 + A_5\gamma\alpha. \quad (3)$$

Для нахождения характеризующих расширение констант A_1, A_2, A_3, A_5 рассмотрим направления, лежащие в плоскостях кристалла ac и bc', где c' — нормаль к плоскости ab.

I. Для плоскости ac имеем ($\beta = 0$)

$$\Delta = A_1\alpha^2 + A_3\gamma^2 + A_5\gamma\alpha. \quad (4)$$

Вместо того чтобы представлять Δ в функции двух связанных между собой величин α и γ, вводим угол ψ, образуемый данным направлением с направлением оси a, тогда

$$\Delta = A_1\cos^2\psi + A_3\sin^2\psi + A_5\cos\psi\sin\psi. \quad (5)$$

Тригонометрическими преобразованиями получим

$$\Delta = {}^1/_2\{(A_1 + A_3) + (A_1 - A_3)\cos 2\psi + A_5\sin 2\psi\},$$

или

$$\Delta = m + n\cos 2\psi + p\sin 2\psi, \quad (6)$$

где $m = {}^1/_2(A_1 + A_3)$, $n = {}^1/_2(A_1 - A_3)$ и $p = {}^1/_2 A_5$.

Определив из опыта серию значений Δ_i для различных ψ_i, находим оптимальные значения m, n, p методом наименьших квадратов. Для этого ищем минимум выражения:

$$V_I = \sum_i (\Delta_i - m - n\cos 2\psi_i - p\sin 2\psi_i)^2. \qquad (7)$$

Приравнивая $\frac{\partial V_I}{\partial \Delta_i}$, $\frac{\partial V_I}{\partial m}$ и т. д. нулю, получим

$$\left.\begin{aligned} m\sum i + n\sum\cos 2\psi_i + p\sum\sin 2\psi_i &= \sum\Delta_i,\\ m\sum\cos 2\psi_i + n\sum\cos^2 2\psi_i + p\sum\sin 2\psi_i\cos 2\psi_i &= \sum\Delta_i\cos 2\psi_i,\\ m\sum\sin 2\psi_i + n\sum\sin 2\psi_i\cos 2\psi_i + p\sum\sin^2 2\psi_i &= \sum\Delta_i\sin 2\psi_i. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Решая три уравнения с тремя неизвестными, находим лучшие значения A_1, A_3 и A_5.

II. Для плоскости bc' имеем ($\alpha = 0$)

$$\Delta_2 = A_2\beta^2 + A_3\gamma^2. \qquad (9)$$

Обозначая через φ_i угол, образуемый каким-либо направлением расширения с осью b, получим

$$\Delta_i = A_2\cos^2\varphi_i + A_3\sin^2\varphi_i. \qquad (10)$$

Оптимальные значения A_2 и A_3 находим, как и выше, минимализацией выражения

$$V_{II} = \sum(\Delta_i - A_2\cos^2\varphi_i - A_3\sin^2\varphi_i)^2. \qquad (11)$$

Приравнивая $\frac{\partial V_{II}}{\partial A_2}$ и $\frac{\partial V_{II}}{\partial A_3}$ нулю, получим

$$\left.\begin{aligned} A_2\sum\cos^4\varphi_i + A_3\sum\cos^2\varphi_i\sin^2\varphi_i &= \sum\Delta_i\cos^2\varphi_i,\\ A_2\sum\cos^2\varphi_i\sin^2\varphi_i + A_3\sum\sin^4\varphi_i &= \sum\Delta_i\sin^2\varphi_i. \end{aligned}\right\} \qquad (12)$$

Таким образом, можно найти лучшие значения постоянных расширения A_1, A_2, A_3 и A_5. Постоянная A_3 находится независимо из двух измерений, в плоскостях ac и bc.

Главные коэффициенты теплового расширения $\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}$ и угол наклона ψ_0 той оси эллипсоида, длина которой равна α_{11}, с осью кристалла a находим из уравнений:

$$\begin{aligned} A_1 + A_3 &= \alpha_{11} + \alpha_{33},\\ A_1 - A_3 &= (\alpha_{11} - \alpha_{33})\cos 2\psi_0,\\ A_5 &= (\alpha_{11} - \alpha_{33})\sin 2\psi_0,\\ A_2 &= \alpha_{22}. \end{aligned} \qquad (13)$$

Ось эллипсоида α_{22} в моноклинных кристаллах совпадает с осью b.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения анизотропии теплового расширения производились на монокристаллах нафталина размером $\sim 1 \times 1 \times 3$ мм, выращиваемых из насыщенного раствора в спирте. Соответственно ориентированный на гониометрической головке кристалл покрывался целофановым колпачком в виде наперстка, диаметром 8 мм и высотой 10 мм. Колпачок был необходим как для предотвращения быстрого испарения кристалла, так и для предохранения его от разрушения при переходе от комнатной температуры к низкой.

Охлаждение кристалла производилось методом тонкой струи охладителя (азот), падающей на колпачок. Измерения, проведенные при помощи термопары медь-константан, показали, что кристалл достигает температуры кипения жидкого азота (—195° С) через 5 мин. после начала охлаждения. Рентгенограммы гониометра и качания получались на рентгенгониометре для низких температур.

Как уже описывалось выше, для того чтобы определить средние значения главных коэффициентов по осям эллипсоида расширения, по крайней мере, необходимо: 1) определить коэффициенты расширения в плоскости *ac* кристалла; 2) определить коэффициенты расширения в плоскости *bc* кристалла.

Точность измерения коэффициентов расширения зависит от точности измерения разницы в межплоскостных расстояниях, определяемых из двух дублированных рентгенограмм при различных температурах кристалла. Поэтому необходимо получить обе рентгенограммы при возможно равных прочих условиях, как, например: радиус, температура, толщина пленки, а также проявление и сушка пленки.

Конструкция нашего гониометра дает возможность получать на пленке ($R = 28{,}4$ мм) рентгенгониометрограмму при качании кристалла в любом интервале от 5 до 360°. Поворот кристалла на 360° соответствует сдвигу кассеты с пленкой на 100 мм. В данном исследовании был вполне достаточен угол качания 140°, а поэтому мы обе необходимые рентгенограммы снимали на одну пленку. Для этого необходимо было после получения первой рентгенограммы (например, при комнатной температуре) дать сдвиг кассете, соответствующий повороту на 140°, и получить вторую идентичную рентгенограмму при низкой температуре кристалла.

Таким образом были получены на медном излучении рентгенограммы при $t = +20°$ С и при температуре кристалла $t = -195°$ С.

Полученные отражения типа $(h0l)$ на развернутой нулевой слоевой линии были проиндицированы. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Так как относительная ошибка в определении межплоскостного расстояния пропорциональна ошибке в определении угла отражения ϑ и тем меньше, чем более далекие интерференции мы измеряем, поэтому в табл. 1 приведены отражения только для больших углов ϑ.

Подставив данные из таблицы в формулы (5)—(13), мы нашли следующие оптимальные значения средних коэффициентов по главным осям эллипсоида расширения:

$$\alpha_{11} = (212{,}8 \pm 4{,}0) \cdot 10^{-6}, \quad \alpha_{33} = (5{,}1 \pm 0{,}1) \cdot 10^{-6}$$

и угол $\psi_0 = 44°$, образуемый осью α_{11} с осью *a* кристалла.

Вторая задача — определение коэффициента α_{22} — решалась тем же методом из измерений на рентгенограммах качания, полученных в кассете для задней съемки соответственно при $t = +20°$ С и $t = -195°$ С (вращение около оси *a*).

Результаты расчетов для отражений типа $(0kl)$ при больших углах ϑ даны в табл. 2.

Оптимальные значения коэффициентов расширения в плоскости *bc* в зависимости от угла φ_i были найдены по формулам (9)—(13). Среднее значение коэффициента α_{22}^* оказалось равным

$$\alpha_{22} = (40{,}3 \pm 0{,}4) \cdot 10^{-6}.$$

Средняя ошибка измерения была определена из сравнения $\Delta i_{изм}$ и $\Delta i_{расч}$.

Для измерений, полученных на рентгенограммах с отражениями типа $(h0l)$, она равнялась $\pm 2\%$.

Для рентгенограмм с отражениями типа $(0kl)$ (кассета вдвое большего диаметра) ошибка измерений оказалась равной $\pm 1\%$ (см. табл. 1 и 2).

Таблица 1

Коэффициенты термического расширения нафталина в плоскости ac при $t = +20°$ C и $t = -195°$ C

hkl	$\vartheta°$	d^+ и d^-	$d^+ - d^-$	$\frac{d^+ - d^-}{d^+ \cdot 215} = \Delta_{изм} \cdot 10^{-6}$	$\psi°$	$\sin 2\psi$	$\sin 2\psi \cdot \cos 2\psi$	$\cos 2\psi$	$\sin^2 2\psi$	$\cos^2 2\psi$	$\Delta \sin 2\psi \cdot 10^{-6}$	$\Delta \cos 2\psi \cdot 10^{-6}$	$\Delta_{расч} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta_{расч} - \Delta_{изм}}{\Delta_{расч}}$ в %
$(\bar{8}04)$	49,3 51,2	1,02160 0,99333	0,02827	129	4	0,1390	0,1370	0,990	0,020	0,980	18,0	—127,5	121,1	1,5
$(\bar{8}01)$	57,17 61,30	0,91448 0,87678	0,03770	192	27	0,809	0,477	0,588	0,655	0,345	155,0	113,0	195,2	1,6
(600)	42,10 44,54	1,1466 1,0967	0,04990	202	33	0,914	0,372	0,407	0,835	0,165	187,0	82,5	205,4	1,6
$(\bar{6}0\bar{3})$	61,7 67,2	0,87303 0,83383	0,03920	209	50	0,985	—0,171	—0,174	0,970	0,030	206,0	— 36,4	210,6	0,8
(206)	51,4 53,9	0,98357 0,95135	0,03222	152	76,25	0,462	—0,410	—0,887	0,213	0,787	70,0	—135,0	153,7	1,1
(207)	61,9 65,65	0,87139 0,84333	0,02800	149	77,75	0,415	—0,378	—0,91	0,172	0,828	62,0	—135,5	148,7	0,2
(009)	72,5 77,5	0,80598 0,78734	0,01864	107,5	90	0	0	—1	0	1	0	—107,5	105,25	2,1
(008)	58,0 60,2	0,90641 0,88580	0,02059	105,6	90	0	0	—1	0	1	0	105,6	105,25	0,3
$(\bar{2},0\cdot10)$	73,33 76,36	0,80200 0,79086	0,01114	64,6	102	—0,407	0,320	—0,914	0,120	0,880	—26,4	— 59,0	63,4	1,9
$(\bar{4},0\cdot10)$	64,4 65,25	0,85235 0,84635	0,00600	12,8	113,5	—0,9397	0,321	—0,342	0,860	0,140	—24	— 22,4	30,5	7,5
$(\bar{6}011)$	78,48 79,13	0,78447 0,78273	0,00175	10,4	125	—0,940	0,321	—0,342	0,860	0,140	— 9,8	— 3,5	10,15	2,5
$(\bar{8}08)$	56,86 57,46	0,91759 0,91147	0,00617	31,2	154,5	—0,777	—0,490	0,630	0,600	0,400	—24,2	19,7	30,8	1,3
				1385,0		0,869	0,676	—3,294	4,980	7,020	612,0	—262,1		Среднее откл. ± 2%

Примечание. b^+ и d^- — межплоскостное расстояние в Кх для температур $+20°$C и $-195°$C.

Таблица 2

Коэффициенты термического расширения нафталина в плоскости *bc* для температур + 20° С и — 195° С

hkl	$\vartheta°$	d^+ и d^-	$d^+ - d^-$	$\Delta_{изм} \cdot 10^{-6}$	$\varphi°$	$\sin^2\varphi$	$\sin^2\varphi \cdot \cos^2\varphi$	$\cos^2\varphi$	$\sin^4\varphi$	$\cos^4\varphi$	$\Delta_{изм} \cdot \sin^2\varphi \cdot 10^{-6}$	$\Delta_{изм} \cdot \cos^2\varphi \cdot 10^{-6}$	$\Delta_{расч} \cdot 10^{-6}$	$\frac{\Delta_{расч} - \Delta_{изм}}{\Delta_{расч}}$ в %
(061)	52,14 52,80	0,97365 0,96504	0,0086	41,07	8	0,0194	0,0190	0,9806	0,0004	0,9722	0,80	40,27	41,62	1,3
(062)	53,9 54,7	0,95130 0,94190	0,00940	45,9	16	0,0760	0,0700	0,9240	0,0058	0,8538	3,40	42,50	45,24	1,5
(056)	65,11 67,17	0,84720 0,83405	0,01315	72,2	45	0,5000	0,2500	0,5000	0,2500	0,2500	36,1	36,1	72,8	0,8
(057)	78,67 85,60	0,78397 0,77097	0,0130	77,1	49	0,5700	0,2450	0,4300	0,3249	0,1849	43,95	33,15	77,35	0,3
(008)	58,0 60,2	0,90641 0,88592	0,02059	105,6	90	1	0	0	1	0	105,6	0	105,3	0,3
—	—	—	—	—	—	—	0,584	—	1,5811	2,2209	190,0	151,0	—	Средн. откл. ±1%

По оптимальным значениям коэффициентов расширения были рассчитаны сечения фигур расширения в плоскостях *ac* и *bc*, а также определены длины осей и моноклинный угол элементарной ячейки при $t = -195°$ C:

$$a = 8{,}018 \pm 0{,}005\,\text{Kx},$$
$$b = 5{,}938 \pm 0{,}001\,\text{Kx},$$
$$c = 8{,}6188 \pm 0{,}0005\,\text{Kx},$$
$$\beta = 124°\,40' \pm 10'.$$

По сравнению с комнатной температурой особенно сильно изменились: длина оси *a* ячейки — уменьшилась на 0,2 Kx и угол β — увеличился на 1°45′.

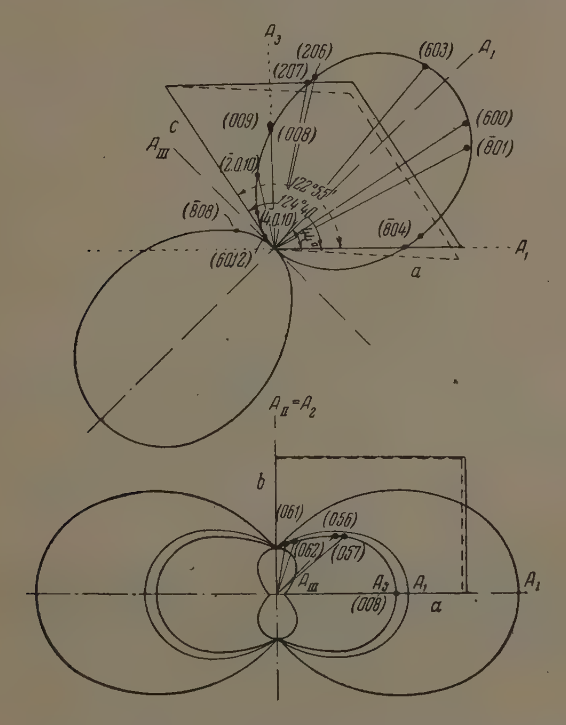


Рис. 1. Вид элементарной ячейки в плоскостях *ac* и *ab* для температур +20° C (сплошные линии) и —159° C (пунктирные линии). Кривыми изображены фигуры расширения в различных плоскостях сечения. Направления *A* || оси *a* кристалла, $A_3 \perp$ плоскости *ab*. A_I. A_{II}, A_{III}— главные оси фигуры теплового расширения. Точками показаны значения, полученные из непосредственных измерений для различных отражений с индексами ($h0l$) и ($0kl$)

Вид элементарной ячейки при двух температурах и фигуры коэффициентов расширения в различных сечениях даны на рис. 1. Так же были рассчитаны значения коэффициентов расширения в направлениях осей молекулы (рис. 2) равные

$$\alpha_L = 22{,}9 \cdot 10^{-6},$$
$$\alpha_M = 80{,}5 \cdot 10^{-6},$$
$$\alpha_N = 143{,}7 \cdot 10^{-6}.$$

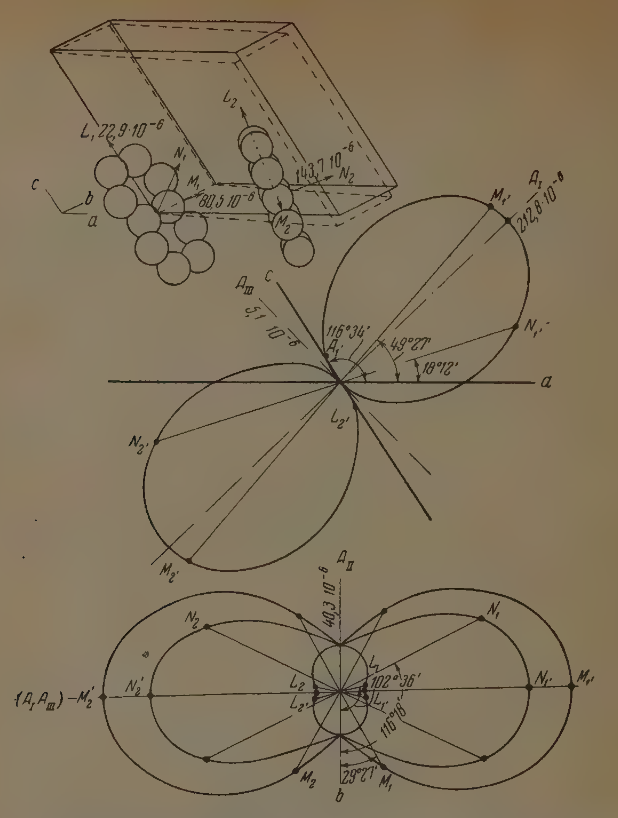


Рис. 2. Вид элементарной ячейки и двух молекул нафталина. Цифрами даны значения коэффициентов расширения по осям L, M и N молекулы. Ниже показаны фигуры расширения. На первой фигуре изображены проекции осей молекулы на плоскость ac. Внизу изображено несколько сечений фигуры расширения плоскостями bL_1'; bM_1'; bN_1' и направления осей молекул с соответствующими значениями коэффициентов расширения

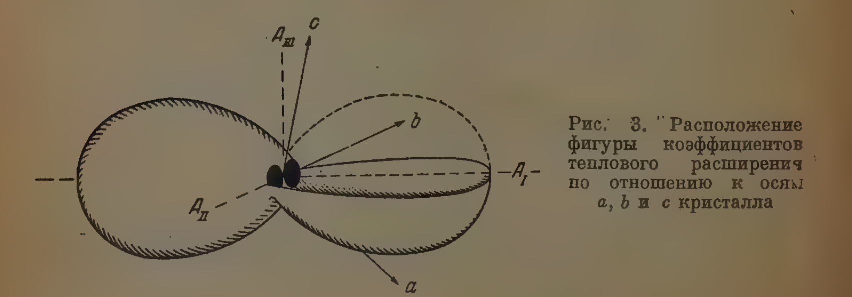


Рис. 3. Расположение фигуры коэффициентов теплового расширения по отношению к осям a, b и c кристалла

Пространственное изображение фигуры коэффициентов расширения по отношению к кристаллографическим осям дано на рис. 3.

Выводы

Рентгеновским методом проведено измерение теплового расширения в монокристалле нафталина для температур +20 и —195° С.

Найдены средние значения главных коэффициентов теплового расширения $\alpha_{11}=(212,8\pm4,0)\cdot10\alpha$, $\alpha_{22}=(40,3\pm0,4)\,10^{-6}$, $\alpha_{33}=(6,15\pm0,1)\cdot10^{-6}$.

Кристалл моноклинный: α_{22} совпадает с кристаллографической осью b, а α_{11} образует угол $44,0°\pm10'$ с осью a.

Определены длины осей и моноклинный угол элементарной ячейки нафталина для двух температур. При $t = +20°$ С:

$$a = 8,218 \pm 0,005\,\text{Kx},$$
$$b = 5,990 \pm 0,001\,\text{Kx},$$
$$c = 8,640 \pm 0,0005\,\text{Kx},$$
$$\beta = 122°\,55' \pm 10',$$

что близко к литературным данным [1].

При $t = -195°$ С:

$$a = 8,108 \pm 0,005\,\text{Kx},$$
$$b = 5,938 \pm 0,001\,\text{Kx},$$
$$c = 8,6188 \pm 0,0005\,\text{Kx},$$
$$\beta = 124°\,40' \pm 10'.$$

Определены средние значения коэффициентов расширения по осям молекулы в кристаллическом нафталине:

$$\alpha_L = 22,9\cdot10^{-6},\quad \alpha_M = 80,5\cdot10^{-6},\quad \alpha_N = 143,7\cdot10^{-6},$$

где L, M — большая и малая оси молекулы, а N — нормаль к плоскости молекулы.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
6.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. S. C. Abrahams, J. M. Robertson a. J. G. White, Acta Cryst., 2, 233, 1949.

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕКИСНОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ ВИНИЛОВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Х. С. Багдасарьян

В настоящее время хорошо известно, что полимеризация виниловых соединений под действием перекисей связана с распадом последних на радикалы. Присоединение образовавшихся радикалов к двойной связи ненасыщенной молекулы вызывает цепную реакцию полимеризации. Однако более подробно механизм инициирующего действия перекисей не известен. Выяснение этого вопроса представляет интерес как для развития общей теории полимеризации, так и для теории радикальных реакций вообще.

Прежде всего необходимо выяснить вопрос: осуществляется ли инициирование в результате мономолекулярного распада перекиси на радикалы и последующего присоединения радикалов к двойной связи винилового соединения, или путем бимолекулярной реакции между молекулами перекиси и мономера или растворителя.

Полученные в работе [1] данные по распаду перекиси бензоила в различных условиях позволяют внести ясность в механизм перекисного инициирования.

Зависимость скорости инициирования от концентрации винилового соединения

Как это следует из работ Шульца [2, 3] и С. С. Медведева с сотрудниками [4, 5, 6], скорость полимеризации v, инициированная перекисью бензоила (ПБ), подчиняется эмпирическому уравнению

$$v = k\,[\text{ПБ}]^{1/2} M^{q}, \tag{1}$$

где M — концентрация винилового соединения, q — заключено в пределах от 1 до $^3/_2$.

Теория виниловой полимеризации в случае бимолекулярного обрыва реакционных цепей для скорости полимеризации дает выражение

$$v = \frac{k_{\text{р}}}{k_0^{1/2}}\, v_{\text{ин}}^{1/2} M, \tag{2}$$

где $k_{\text{р}}$ — константа роста цепи, k_0 — константа обрыва цепей (константа скорости взаимодействия полимерных радикалов), $v_{\text{ин}}$ — скорость инициирования. Из сравнения уравнений (1) и (2) следует, что скорость инициирования зависит от концентрации мономера. Характер этой зависимости можно установить из опытных данных по кинетике полимеризации. Из уравнения (2) следует

$$v_{\text{ин}} = \frac{k_0}{k_{\text{р}}^2}\left(\frac{v}{M}\right)^2. \tag{3}$$

На рис. 1 нанесена зависимость $\left(\frac{v}{M}\right)^2$ от концентрации мономера, при одинаковой концентрации перекиси, для полимеризации метилметакрилата [3]. Как видно, величина $\left(\frac{v}{M}\right)^2$, пропорциональная скорости инициирования, возрастает при увеличении концентрации мономера, стремясь в некоторых случаях к предельной величине. Аналогичная зависимость для хлористого винила по данным работы Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковского и С. С. Медведева [6] выражается прямой линией.

Зависимость скорости инициирования от концентрации мономера можно формально объяснить, исходя из предположения, что инициирование представляет бимолекулярную реакцию перекиси бензоила с виниловым соединением. Однако это предположение трудно согласовать с данными по распаду перекиси, полученными в предыдущей работе [1]. В этой работе показано, что первичной реакцией при термическом разложении перекиси бензоила является ее мономолекулярный распад на бензоатные радикалы.

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \rightarrow 2\,C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\cdot \qquad (I)$$

Во многих растворителях наблюдается цепное разложение перекиси, вызванное первично образовавшимися бензоатными радикалами. Добавки большинства виниловых соединений не только не увеличивают скорости распада перекиси, но даже снижают скорость цепного распада до скорости первичной мономолекулярной реакции. Увеличение скорости распада перекиси в присутствии винилацетата и винилбутилового эфира связано с влиянием карбонильного и эфирного кислорода, а не двойной связи, так как такого же порядка скорости распада наблюдаются в сложных и простых эфирах, не содержащих двойной связи.

Из этих данных естественно сделать вывод, что инициирование виниловой полимеризации начинается с мономолекулярного распада перекиси. Поэтому скорость инициирования не может быть больше скорости первичного распада на радикалы*, но может быть меньше ее, если часть первичных радикалов вступит в какие-либо другие реакции раньше, чем успеет присоединиться к двойной связи. Таким образом, скорость инициирования должна, вообще говоря, увеличиваться при увеличении концентрации мономера в системе, что согласуется с опытом.

Кинетика и механизм инициирования

Для более полного объяснения найденной на опыте зависимости скорости инициирования от концентрации винилового соединения необходимо уточнить механизм распада перекиси на радикалы, приняв во внимание одну существенную особенность протекания химических реакций в жидкой фазе: две молекулы, «столкнувшись» в жидкости, в течение довольно длительного времени порядка 10^{-10} — 10^{-11} сек. находятся в непосредственной близости (не дальше 10^{-8} см) друг от друга, так как, будучи со всех сторон окружены молекулами жидкости, они не могут сразу разойтись. Это создает благоприятные условия для их взаимодействия. Значение этого факта для химической кинетики, в частности, для мономолекулярных реакций распада на радикалы, неоднократно обсуждалось

* Цепной распад перекиси, если он имеет место, не может увеличить скорость инициирования, так как он не приводит к увеличению общего числа радикалов в системе.

[7, 8]. Применительно к перекисному инициированию эта идея была развита в работе [9].

Образовавшаяся при мономолекулярном распаде «пара» радикалов может претерпеть различные превращения:

1. Радикалы пары могут прореагировать друг с другом.

2. Радикалы пары могут разойтись, диссоциация пары.

3. Один из радикалов пары может вступить в химическую реакцию с молекулой растворителя или добавки.

Для объяснения всей совокупности фактов необходимо сделать предположение, что взаимодействие бензоатных радикалов, составляющих пару друг с другом, протекает значительно скорее, чем диссоциации пары на одиночные радикалы. Взаимодействие бензоатных радикалов приводит к образованию дифенила и двуокиси углерода:

$$2\, C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 + 2CO_2 \qquad (II)$$

Реакция (II) аналогична первичной рекомбинации [8], которая для бензоатных радикалов не протекает, так как в противном случае в присутствии растворителя, способного реагировать с бензоатными радикалами, наблюдалось бы увеличение скорости распада. Это явление ни в одном случае не было обнаружено.

Предположение, что реакция (II) протекает значительно скорее диссоциации пары, кажется вполне реальным. В самом деле, скорость реакции (2) равна $10^{13}\, e^{-\frac{E_{II}}{RT}}$ сек.$^{-1}$, а скорость диссоциации пары $10^{10}-10^{11}$ сек.$^{-1}$. Таким образом, реакция (II) должна протекать скорее, даже если эта реакция требует некоторой (малой) энергии активации. Реакция с растворителем, в зависимости от его природы, может более или менее успешно конкурировать с реакцией (II).

Имеющиеся данные не позволяют с достаточной определенностью решить, происходит ли образование двуокиси углерода и дифенила в один элементарный акт (II) или в результате быстрого протекания реакций (III) и (IV).

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\uparrow}{O} \rightarrow C_6H_5^{\uparrow} + CO_2, \qquad (III)$$

$$C_6H_5^{\uparrow} + C_6H_5^{\uparrow} \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 \qquad (IV)$$

После того как один из радикалов пары вступит в реакцию с растворителем или добавкой, верхняя граница продолжительности жизни другого радикала возрастает, так как она уже не ограничена скоростью быстро протекающей реакции (II). Возможно, что для таких одиночных радикалов следует учитывать реакцию (III) и в том случае, если взаимодействие радикалов пары протекает в один элементарный акт (II). Таким образом, в общем случае следует считаться с возможностью существования в стационарном состоянии различных типов радикалов.

Как видно, экспериментальные результаты предыдущей работы позволяют существенно уточнить схему, предложенную в работе [9], путем замены первичной рекомбинации на первичное взаимодействие (II) и учета возможности спонтанного распада бензоатного радикала (III).

Рассмотрим теперь зависимость скорости инициирования от концентрации мономера. Сделаем предположение, что бензоатные и фенильные радикалы одинаково быстро присоединяются к двойной связи. В стацио-

нарном состоянии концентрация D пар бензоатных радикалов определяется уравнением:

$$k_1\,(\text{ПБ}) = k_2D + k_3DM, \tag{4}$$

где k_1 (ПБ) — скорость первичного, мономолекулярного распада перекиси бензоила (ПБ) на бензоатные радикалы, k_2D — скорость реакции (II), k_3DM — скорость реакции радикалов пары с мономером (концентрация M), т. е. скорость инициирования. Для стационарной концентрации R одиночных радикалов уравнение стационарности имеет вид:

$$k_3DM = k_3RM + k_4R^2. \tag{5}$$

Скорость инициирования

$$v_{\text{ин}} = k_3M\,(D + R). \tag{6}$$

Рекомбинационный член k_4R^2 во всех случаях должен быть очень мал, так как R на много порядков меньше M, а k_3 меньше k_4 не более чем на 3—4 порядка, ввиду малости энергии активации E_3. Тогда $R = D$ и для скорости инициирования получим выражение:

$$v_{\text{ин}} = \frac{2k_1\,(\text{ПБ})\,k_3M}{k_2 + k_3M}. \tag{7}$$

Эффективность перекисного инициирования $\gamma_{\text{п}}$ определяется отношением скорости инициирования к скорости образования первичных радикалов

$$\gamma_{\text{п}} = \frac{v_{\text{ин}}}{2k_1\,(\text{ПБ})}. \tag{8}$$

Из уравнений (7) и (8) следует

$$\gamma_{\text{п}} = \frac{k_3M}{k_2 + k_3M}. \tag{9}$$

Для общей скорости полимеризации получим выражение

$$v = \frac{k_{\text{р}}}{k_0^{1/2}}\,(2k_1)^{1/2}\,(\text{ПБ})^{1/2}\,M\left(\frac{k_3M}{k_2 + k_3M}\right)^{1/2}. \tag{10}$$

Суммарная энергия активации E определяется энергиями активации элементарных реакций

$$E = \frac{1}{2}E_1 + E_{\text{р}} - \frac{1}{2}E_0 + \frac{1}{2}E_3.$$

Последний член появляется, лишь если $k_2 \gg k_3M$. Так как $E_1 = 29{,}6$ ккал [1], $E_{\text{р}} - \frac{1}{2}E_0 = 5$ ккал, а E_3 не больше 3—4 ккал, то E равно 20—22 ккал в полном согласии с опытом.

Рассмотрим теперь три частных случая.

1. Если $k_2 \gg k_3M$, то эффективность инициирования очень мала, скорость инициирования пропорциональна концентрации мономера, суммарная скорость полимеризации, как это следует из уравнения (10), должна быть пропорциональна концентрации мономера в степени $^3/_2$.

2. Если $k_3M \gg k_2$, то эффективность инициирования равна единице и не зависит от концентрации мономера, суммарная скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени единица.

3. Если $k_3M \approx k_2$, то эффективность инициирования увеличивается с возрастанием концентрации мономера, стремясь к единице, суммарная скорость полимеризации пропорциональна концентрации мономера в степени, промежуточной между единицей и $^3/_2$.

Заметим, что согласно уравнению (7) скорость инициирования всегда пропорциональна концентрации перекиси, независимо от эффективности инициирования, что находится в согласии с опытом. Таким образом, изложенные выше представления о механизме перекисного инициирования дают не только определенную концентрационную зависимость для скорости полимеризации, но и предсказывают связь между характером этой зависимости и абсолютной величиной эффективности инициирования.

Уравнение (3) позволяет вычислить из суммарной скорости полимеризации скорость инициирования для различных концентраций мономера. Если разделить найденную таким образом величину скорости инициирования на удвоенную скорость первичного распада перекиси, то получим величину эффективности инициирования. Скорость первичного распада перекиси бензоила с хорошей точностью определена в предыдущей работе. Для вычисления абсолютного значения эффективности инициирования необходимо знать величину константы $k_p/k_0^{1/2}$, входящую в уравнение (3).

Константа $K_p/K_0^{1/2}$ для некоторых виниловых соединений

Величина $k_p/k_0^{1/2}$ для некоторых виниловых соединений была определена автором из данных по фотополимеризации. Полученные величины собраны в табл. 1.

Как показано в предыдущей работе, при достаточно высокой концентрации изопрена все бензоатные радикалы, образующиеся при распаде перекиси, присоединяются к изопрену, инициируя его полимеризацию.

Так как в этих условиях цепной распад перекиси полностью отсутствует, то, следовательно, бензоатные радикалы образуются исключительно в результате первичного распада. Таким образом, скорость инициирования в этих условиях равна удвоенной скорости первичного распада перекиси. Это позволяет по уравнению (3) вычислить величину $k_p/k_0^{1/2}$ для изопрена. Полученная величина приведена в табл 1.

Таблица 1

Константы $k_p/k_0^{1/2}$ для некоторых виниловых соединений (в единицах моль, литр, секунда) для 50°C

Виниловые соединения	$\frac{k_p}{k_0^{1/2}}\cdot 10^2$	$E_p-\frac{1}{2}E_0$	Термохимическое отклонение от аддитивности ккал	Примечание
Винилацетат	75	4,4—5,2	—0,1	1
Метилакрилат	55	4,4	—	[12]
Метилметакрилат	8,8	5,2	2,4	[13]
Стирол	1,35	5,5	3,6	2
α-Метилстирол	0,2	—	5,8	2
Изопрен	0,4 (75°C)	—	7,4	Наст. работа

Примечание: 1. Величина $k_p/k_0^{1/2}$ вычислена из данных работы [10], принимая эффективность фотоинициирования для разведенного раствора винилацетата равной 0,2. Для $E_p-\frac{1}{2}E_0$ в этой работе в результате арифметической ошибки приведена неверная величина. Правильная величина 5,2 ккал. Величина 4,4 ккал найдена в работе [11].

2. Значения $k_p/k_0^{1/2}$ для стирола и α-метилстирола определены путем измерения скорости фотополимеризации и длины молекулярных цепей.

Как видно, величина $k_p / k_0^{1/2}$ для изопрена приблизительно такая же, как и для α-метилстирола, и значительно меньше, чем для других приведенных в таблице виниловых соединений. Этот результат находится в согласии с теорией радикальных (строго гомолитических) реакций, развитой автором. [14].

Из этой теории следует, что: 1) скорость присоединения виниловых соединений к какому-либо радикалу увеличивается с возрастанием величины термохимического отклонения от аддитивности для этих виниловых соединений, т. е. «реакционноспособность» мономеров увеличивается в написанном выше ряду от винилацетата к изопрену; 2) скорость реакции полимерных радикалов с какой-либо валентнонасыщенной молекулой, т. е «реакционноспособность» радикалов, убывает в той же последовательности; 3) скорость роста цепи и величины $k_p / k_0^{1/2}$ убывают в той же последовательности, как и реакционная способность радикалов.

Термохимические отклонения от аддитивности для виниловых соединений могут быть вычислены из теплот сгорания или теплот гидрирования *. Рациональный способ вычисления этой величины дан в [15]. В табл. 1 приведены отклонения от термохимической аддитивности, взятые из этой работы**.

Следует подчеркнуть, что развитые автором представления о радикальной реакционной способности и вытекающая из них возможность составления «рядов реакционной способности» и их корреляция с термохимическими отклонениями от аддитивности относятся к строго гомолитическим реакциям, т. е. в первую очередь к реакциям углеводородов. Если один или оба компонента реакции содержат гетероатомы, то указанные закономерности часто нарушаются. Такие реакции не могут уже рассматриваться как чисто гомолитические и обнаруживают некоторые свойства гетеролитических реакций. Многочисленные примеры реакций этого типа рассмотрены в предыдущей работе.

Эффективность перекисного инициирования

Величины $k_p / k_0^{1/2}$, приведенные в табл. 1, позволяют вычислить абсолютные значения эффективности перекисного инициирования. В табл. 2 собраны результаты некоторых расчетов. Как видно из табл. 2, для стирола и метилметакрилата эффективность инициирования с возрастанием концентрации мономера стремится к единице. Авторы этих работ указывают, что зависимость скорости инициирования от концентрации мономера передается формулой (7). Таким образом, полимеризация этих мономеров представляет случай 3. С другой стороны, для винилацетата характерны очень малые значения эффективности инициирования и зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в степени $^3/_2$ (случай 1) [5]. Повидимому, этот случай реализуется также при полимеризации хлористого винила [6].

Высокая эффективность инициирования для стирола и метилметакрилата и низкая для винилацетата, повидимому, связана с положением этих мономеров в ряду реакционноспособности (табл. 1). С этим согласуется также характер влияния добавок мономера на выход двуокиси углерода $\left(\frac{CO_2}{\Delta ПБ}\right)$ при распаде перекиси. Как видно из табл 2 предыдущей

* Для молекул, содержащих гетероатомы, вычисление возможно только из теплот гидрирования.

** Для стирола и α-метилстирола в табл. 1 приведены разности между термохимическими отклонениями для этих углеводородов и величиной для бензола.

Таблица 2

Эффективность перекисного инициирования

Концентрация мономера $\frac{моль}{л}$	Температура °C	Концентр. перекиси бензоила $\frac{моль}{л}$	$\gamma_п$	Ссылка на литерат.
Стирол+бензол				[2]
0,48			0,11	
1,93	50	0,04	0,35	
5,75			0,73	
8,65			0,86	
Метилметакрилат+бензол				
0,47			0,23	
1,89			0,64	
3,78	50	0,04	0,69	
9,44			0,85	[3]
1,00			0,32	
3,80	70	0,04	0,55	
9,45			0,86	
Винилацетат+бензол				
2,73	50		$5\cdot10^{-4}$	[4]
1,10	75	0,04	$2,5\cdot10^{-4}$	
4,06	70		$2,5\cdot10^{-3}$	
2,67	85		$2,1\cdot10^{-3}$	

работы, при добавлении к бензолу одинаковых количеств (0,16 молярных доли) различных мономеров выход двуокиси углерода значительно снижается для изопрена, менее значительно для стирола и остается практически без изменения для метилметакрилата, метилакрилата и винилацетата. Очевидно, мономеры с высокой реакционной способностью успевают присоединиться к бензоатному радикалу, предотвращая этим его распад с выделением CO_2 по реакциям (II) или (III).

Если полимеризация протекает в растворе, то возможен такой случай, когда реакция бензоатного радикала с растворителем окажется более быстрой реакцией, чем с мономером. Радикал, образовавшийся в результате реакции с растворителем, далее реагирует с мономером. Эта реакция может оказаться или более, или менее быстрой, чем непосредственная реакция бензоатного радикала с мономером. В первом случае скорость инициирования возрастет, во втором случае — уменьшится. Возможно, что установленный в работе Г. В. Ткаченко, П. Н. Хомиковского и С. С. Медведева [6] факт значительного возрастания скорости инициирования полимеризации хлористого винила при переходе от бензольного раствора к раствору в дихлорэтане следует объяснить с этой точки зрения.

Автор выражает благодарность проф. С. С. Медведеву за интересное обсуждение вопросов, затронутых в настоящей статье.

Выводы

Рассмотрение экспериментального материала, изложенного в предыдущей работе, и литературных данных позволяет указать на следующий механизм инициирования полимеризации виниловых соединений перекисями типа перекиси бензоила.

Первичным актом инициирования является мономолекулярный распад перекиси на два бензоатных радикала, образующих «пару». Радикалы пары могут прореагировать между собой с образованием дифенила и дву-

окиси углерода или присоединиться к двойной связи винилового соединения, давая начало полимерной цепи. Эффективность инициирования определяется скоростями этих двух процессов. Мономеры по скорости их присоединения к радикалам, повидимому, располагаются в обычный ряд гомолитической реакционноспособности.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. С. Багдасарьян и Р. И. Милютинская, Журн. физ. химии, **27**, 427, 1953.
2. G. Schulz u. E. Husemann. Zs. f. phys. Chem., **39** B, 246, 1938.
3. G. Schulz u. A. Blaschke, Zs. f. phys. Chem., **51** B, 75, 1942.
4. С. Н. Каменская и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, **14**, 922, 1940.
5. П. С. Шанторович и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, **23**, 1426, 1949.
6. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, **25**, 823, 1951.
7. Я. К. Сыркин, Журн. физ. химии, **4**, 652, 1933.
8. J. Frank u. E. Rabinowitsch, Trans. Farad. Soc., **30**, 120, 1934.
9. M. Matheson, Journ. Chem. Phys., **13**, 584, 1945.
10. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **18**, 294, 1944.
11. G. Barnett a. H. Melville, Proc. Roy. Soc., **189**, 456, 1947.
12. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **22**, 1181, 1948.
13. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **21**, 25, 1947.
14. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **23**, 1375, 1949.
15. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, **24**, 1326, 1950.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТЕТРА-, ПАРА-ТОЛИЛ ОЛОВА $Sn(C_6H_4CH_3)_4$

И. Г. Исмаилзаде и Г. С. Жданов

Размеры элементарной ячейки $a = 13{,}50$; $c = 6{,}36$ Å; $Z = 2$; $\sigma_x = 1{,}37$ и возможные пространственные группы $I4/m$; $I4$; $I\bar{4}$ кристалла тетра,-пара-толил олова были определены ранее [1]. В настоящей работе на основе построения двумерного ряда электронной плотности $\rho(x, y)$ расшифрована структура этого кристалла. Как и в случае тетрафенильных кристаллов [2], структура кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ в основном определяется двумя параметрами: углом поворота φ молекулы относительно тетрагональной оси и углом поворота ψ фенильных групп около линии связи.

Благодаря взаимному отталкиванию водородных атомов метильных радикалов две соседние молекулы $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ должны повернуться вокруг оси в разные стороны от оси $x(y)$ на угол $\varphi \approx \pm 14°$. По аналогии с кристаллом $Sn(C_6H_5)_4$ примем для кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ $\psi \approx 40$—$45°$.

Решетка кристаллов $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ объемноцентрированная. Таким образом, на рентгенограммах присутствуют только рефлексы, в образовании которых участвуют атомы тяжелого металла — олова.

В общем рассеивании рентгеновских лучей от данной атомной плоскости $(hk0)$ рассеивающая способность тяжелого атома олова доминирует над рассеивающей способностью легких атомов, так как атомное рассеяние тяжелого атома убывает медленнее, особенно для больших углов отражения θ, чем для легких углеродных атомов. Кроме того, благодаря различию в фазах суммарная рассеивающая способность атомов углерода будет сильно уменьшаться. Поэтому было решено применить в дальнейшей расшифровке прямой метод определения структуры путем непосредственного построения ряда электронной плотности, в котором знаки всех структурных амплитуд $F(hk0)$ были приняты положительными.

Интенсивность рефлексов $(hk0)$ оценивалась визуально при помощи шкалы марок почернения [3]. Ввиду того что плоскость $(\bar{h}k0)$ не эквивалентна плоскости $(\bar{h}k0)$, интенсивности рефлексов от $(hk0)$ и $(\bar{h}k0)$ не одинаковы, т. е. $I(hk0) \neq I(\bar{h}k0)$, но $I(hk0) = I(h\bar{k}0)$ и $I(\bar{h}k0) = I(h\bar{k}0)$. Двумерный ряд электронной плотности $\rho(x, y)$ имеет вид:

$$\rho(x, y) = 2\sum_{-h}^{+h}\sum_{0}^{k}[F(hk0) + F(h\bar{k}0)]\cos 2\pi hx \cos 2\pi ky -$$

$$- 2\sum_{-h}^{+h}\sum_{0}^{k}[F(hk0) - F(\bar{h}k0)]\sin 2\pi hx \sin 2\pi ky. \qquad (1)$$

Суммирование по косинусам производилось по 101 члену, а по синусам — по 86 членам. Результат суммирования в виде линий равной электронной плотности изображен на рис. 1, где ясно видны как тяжелые атомы олова, так и легкие атомы углерода. Координаты атомов приведены в табл. 1. Проекция электронной плотности, а также тетраэдрическая симметрия молекулы тетра-пара-толил олова, позволяет из трех возможных для этого кристалла пространственных групп C_{4h}^5; C_4^5 и S_4^2 однозначно выбрать только одну $S_4^2 - I\bar{4}$. Из проекции электронной плотности $\varphi = 14°30' \pm 1°$, что находится в хорошем согласии с результатом геометрического анализа.

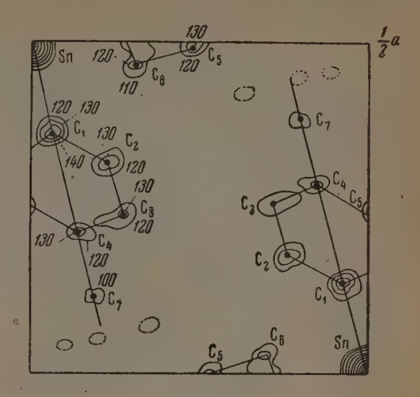


Рис. 1

Средняя ширина фенильного кольца на проекции $\rho(x, y)$ равна 1,74 Å, что дает $\psi = \arccos \frac{1,74}{2,41} = 43°50'$, принимаем $\psi = 44°$. При плотной упаковке фенильных групп в ячейке расчетное значение $\psi = 48°$, что близко к найденному из опыта. Для значений параметров $\varphi = 14,5°$ и $\psi = 44°$ были определены знаки всех структурных амплитуд $F(hk0)$, которые оказались положительными.

Таблица 1

Атомы	Из ряда $\rho(x, y)$ Å		Рассчитанные при $\varphi = 14,5°$, $\psi = 44°$, Å		Отклонение от рассчитанных, Å		Отклонение, Å
	x	y	x	y	Δx	Δy	
Sn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C_1	1,85	0,46	1,68	0,44	+0,17	+0,02	0,19
C_2	2,44	1,58	2,48	1,54	−0,04	+0,03	0,05
C_3	3,54	1,84	3,60	1,83	−0,06	+0,01	0,06
C_4	3,92	1,10	3,90	1,01	+0,02	+0,09	0,10
C_5	3,32	−0,02	3,08	−0,07	+0,24	+0,05	0,24
C_6	2,12	−0,46	2,00	−0,36	+0,12	−0,10	0,15
C_7	5,20	1,27	5,12	1,32	+0,08	−0,05	0,09

Как и в случае тетрафинильных кристаллов $Sn(C_6H_5)_4$ и $Pb(C_6H_5)_4$ [2], благодаря влиянию тяжелого атома олова, на проекции $\rho(x, y)$ положения атомов углерода несколько смещены, т. е. имеет место кажущаяся деформация фенильных колец, причем наиболее сильно смещены атомы C_5, C_6 и C_1.

Интересно отметить, что на проекции электронной плотности кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ у атомов C_7 ясно заметны три сгущения, отвечающие водородным атомам метильной группы.

В табл. 2 приведены найденные из ряда Sn — C межатомные расстояния $C_1 - C_6$ и $C_5 - C_6$ в предположении нормальных тетраэдрических углов связей в молекулах. Данные табл. 2 показывают, что по мере удаления от металлического атома расстояния Sn — C все больше и больше приближаются к расчетным значениям. Повышенные значения расстояний $C_1 - C_6$ и C_6 обусловлены искажением электронной плотности из-за близости атомов C_1 и $C_5 - C_6$ к атому олова.

Возможность свободного вращения метильных групп около направления связи $C_4 - C_7$ исключается, так как расстояние между вращающимися метильными группами двух соседних молекул в (000) и (½½½) равно 1,95 Å, что меньше допустимого расстояния между атомами водорода на 0,45 Å. Согласованное вращение метильных групп, при котором атом водорода одной метильной группы всегда находится между двумя атомами водорода другой метильной группы, также не может иметь места. При угле поворота метильных групп около линии связи C—C на угол в 30—35° от положения, отвечающего кратчайшему расстоянию 1,95 Å между атомами водорода, расстояние между ними увеличивается до нормальной величины 2,4 Å.



Рис. 2

Проекция структуры кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$, построенная по полученным из ряда электронной плотности значениям φ и ψ на плоскость (001), показана на рис. 2.

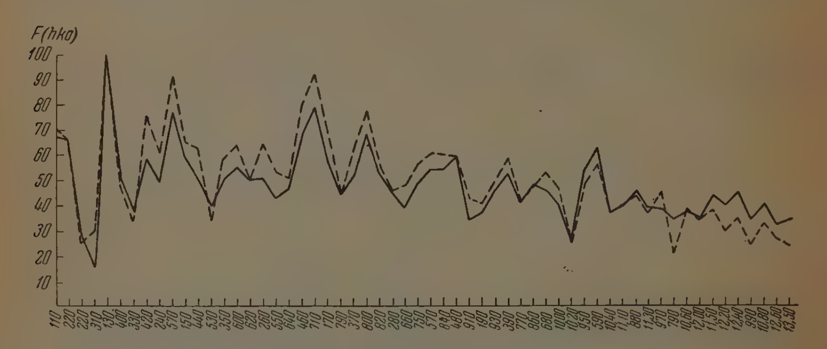


Рис. 3. $F(hk0)$ кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$. Сплошная линия — $F(hk0)$ рассчитанные; пунктир — $F(hk0)$ экспериментальные

Таблица 2

Расстояния	Из ряда, Å	Принятые расстояния, Å	Отклонение, Å
$Sn-C_1$	2,33	2,13	0,20
C_1-C_2	1,36	1,40	0,04
C_2-C_3	1,40	1,40	0,00
C_3-C_4	1,35	1,40	0,05
C_4-C_5	1,30	1,40	0,10
C_5-C_6	1,51	1,40	0,11
C_6-C_1	1,54	1,40	0,14
C_4-C_7	1,57	1,54	0,03
$Sn-C_4$	4,95	4,95	0,00
$Sn-C_7$	6,52	6,49	0,03

Для проверки полученной структуры были вычислены значения структурных амплитуд $F(hk0)$ при найденных значениях параметров φ и ψ. Результаты расчета графически изображены на рис. 3, на котором видно хорошее совпадение расчетных и опытных значений $F(hk0)$.

Выводы

1. Структура кристалла $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ расшифрована прямым построением проекции электронной плотности $\rho(x, y)$. Найдены параметры $\varphi = 14° \div 15°$ и $\psi = 44° \pm 2°$.

2. На основе проекции электронной плотности $\rho(x, y)$ и симметрии молекулы $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ однозначно определена пространственная группа $S_4^2 - I\bar{4}$.

3. В кристалле $Sn(C_6H_4CH_3)_4$ отсутствует свободное вращение метильных групп.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7. VI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, Журн. физ. химии, 24, 1945, 1950.
2. Г. С. Жданов и И. Г. Исмаилзаде, ДАН, 68, 95, 1949.
3. В. П. Котов и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, 15, 918, 1941.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЦЕТИЛАЦЕТОНА И АЦЕТОУКСУСНОГО ЭФИРА МЕТОДОМ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Д. Н. Шигорин

Внутрикомплексные соединения играют важную роль в химических и биохимических явлениях. Соединения этого класса представляют большой научный интерес с точки зрения познания природы химического строения молекул. Теория химического строения А. М. Бутлерова создала прочный фундамент для исследования природы строения внутрикомплексных соединений.

Л. А. Чугаев [1], развивая учение А. М. Бутлерова, своими исследованиями заложил основы для создания теории строения внутрикомплексных соединений. Современные физико-химические методы исследования позволяют глубже проникнуть в тайны природы строения внутрикомплексных соединений.

Исследованию внутрикомплексных соединений методом колебательных спектров были посвящены работы Кольрауша [2], Моргана, Лекомте [3]. Наше исследование, начатое несколько лет назад, по характеру исследованных объектов частично совпадает с предыдущими и значительно расширяет их. Авторы указанных работ для решения поставленной задачи используют лишь один из методов: или спектры комбинационного рассеяния [2], или спектры поглощения в инфракрасной области (Морган [3]), поэтому трудно было сделать однозначные выводы из полученных экспериментальных результатов. Кроме этого, авторы упомянутых исследований не ставили себе задачи связать данные колебательных спектров с природой химического строения внутрикомплексных соединений.

В этой работе мы используем для решения поставленной задачи оба метода (спектры комбинационного рассеяния света и спектры поглощения в инфракрасной области) и делаем попытку связать полученные результаты с природой химического строения внутрикомплексных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы спектры поглощения в инфракрасной области ацетилацетонатов Mg, Al, Cr, Fe, Cu, Ni, Zn, и медные комплексы производных ацетилацетона и ацетоуксусного эфира:

$$CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot OC_2H_5;\quad (CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3;$$

$$CH_3(CH_2)_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3;\quad CH_3\cdot CO\cdot CHCl\cdot CO\cdot CH_3;$$

$$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5;\quad CH_3-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-\underset{\substack{|\\ C=O\\ |\\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-OC_2H_5;$$

$$\underset{H_2C\;\;\;\underset{\substack{\|\\ O}}{C}}{\overset{H_2C\;\;\;CH_2}{H_2C\langle\qquad\rangle}}CH-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-OC_2H_5.$$

Спектры веществ измерялись в растворах диоксана или хлороформа, а также в виде пасты. Получены спектры комбинационного рассеяния ацетилацетонатов Ni (в хлороформе), Zn, Mg, Al (в диоксане).

Инфракрасные спектры поглощения измерены на спектрометре Хильгера (*D* — 209) с призмой из каменной соли.

Основные частоты, лежащие в области двойных связей, даны в таблице.

№	Вещество	Частоты, лежащие в области двойных связей: ν см$^{-1}$; *I* — интенсивная	
		ИКСП	СКР
	Ацетилацетонаты		
1	Mg	1510 (*I*), 1550 (*I*)	1517 (1/2), 1598 (1/2)
2	Al	1520 (*I*), 1580 (*I*)	1507 (1/2), 1600 (1/2)
3	Cr	1500 (*I*), 1550 (*I*)	
4	Fe^{+++}	1520 (*I*), 1580 (*I*)	
5	Cu	1550 (*I*)	
6	Ni	1506 (*I*), 1568 (*I*)	1520 (1/2), 1585 (*I*)
7	Zn	1508 (*I*), 1562 (*I*)	1510 (1/2), 1583 (*I*)
8	Cu-комплекс $(CH_3)_2CO.CH_2CO\cdot CH_3$	1512 (*I*), 1560 (*I*)	
9	Cu-комплекс $CH_3(CH_2)_4\cdot CO.CH_2\cdot CO\cdot CH_3$	1512 (*I*), 1560 (*I*)	
10	Cu-комплекс α-хлорацетилацетона	1506 (*I*), 1562 (*I*)	
11	Cu-комплекс дибензоилметана	1549 (*I*)	
12	Cu-комплекс ацетоуксусного эфира	1512 (*I*), 1592 (*I*)	
13	Cu-комплекс этилового эфира циклогексанонкарбоновой кислоты	1500 (*I*), 1596 (*I*)	
14	Cu-комплекс α-ацетилацетоуксусного эфира	1535 (*I*), 1585 (*I*) 1722 (*I*)	
15	Ацетилацетонат циркония	1520 (*I*)	
16	Ацетилацетонат титана	1520 (*I*)	

Примечание. ИКСП — инфракрасные спектры поглощения. СКР — спектры комбинационного рассеяния.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

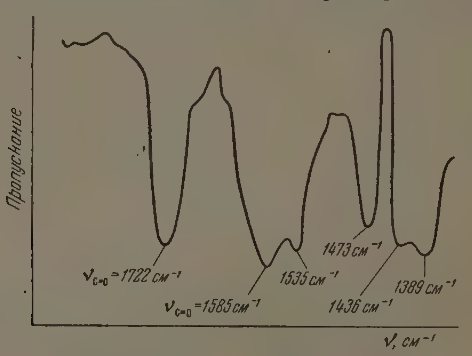
Основные частоты, наблюдаемые в области двойных связей, приведены в таблице. В этой области у большинства соединений в спектрах поглощения в инфракрасной области наблюдаются две сильные полосы с частотами, лежащими в интервале 1500—1535 см$^{-1}$ и 1549 — 1596 см$^{-1}$.

Данные Лекомте и Моргана мало отличаются от наших. По их данным (для производных Be, Mg, Cr, Fe, Co, Th, U) частоты упомянутых полос лежат в области 1500—1534 см$^{-1}$ и 1550—1562 см$^{-1}$. В спектрах комбинационного рассеяния ацетилацетонатов Al, Mg, Zn, Ni эти полосы наблюдаются с частотами: 1507—1520 см$^{-1}$ и 1583—1600 см$^{-1}$ с очень слабой интенсивностью. Кольрауш нашел в спектрах комбинационного рассеяния ацетилацетоната Be, Zn частоты, лежащие в интервале 1517—1518 см$^{-1}$ и 1602—1618 см$^{-1}$, интенсивность которых очень мала. Для выяснения природы полос 1500—1535 см$^{-1}$ и 1549—1596 см$^{-1}$ имеет важное значение сопоставление их интенсивности в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Опытные данные показывают, что они имеют большую интенсивность в спектрах инфракрасного поглощения и очень малую в спектрах комбинационного рассеяния.

В инфракрасном спектре поглощения медного внутрикомплексного соединения α-ацетилацетоуксусного эфира (см. рисунок) интенсивность полос 1535 и 1585 $см^{-1}$ приближается к интенсивности полосы 1722 $см^{-1}$, характеризующей свободную группу $\diagdown C{=}O$, $\vert$ $O\diagdown R$. Строение этого соединения можно представить так:

C_2H_5 — O — C=O (1722 $см^{-1}$)
C
H_3C—C (1535 $см^{-1}$) C—CH_3 (1585 $см^{-1}$)
O O
Cu
O O
H_3C—C C—CH_3
C
C=O
O — C_2H_5

Сопоставление интенсивности полос дает основание предполагать, что частоты 1500—1535 $см^{-1}$ и 1549—1596 $см^{-1}$ характеризуют полярные груп-



Спектр поглощения в инфракрасной области Cu-комплекса α-ацетилацетоуксусного эфира

пы молекулы, какими являются деформированные группы C = O соединения.

Какая же полоса соответствует деформированной группе C = C? Во всяком случае, ни одна из полос 1500—1535 $см^{-1}$ и 1549—1596 $см^{-1}$ непосредственно не характеризуют группы C = C, так как полоса этой группы не может обладать высокой интенсивностью в инфракрасном спектре поглощения. Деформированные группы C = C в кольце должны иметь симметричное и антисимметричное колебание. Симметричное колебание должно наблюдаться со значительной интенсивностью в спектрах комбинационного рассеяния и лежать в области частот 1200—1400 $см^{-1}$.

Действительно, в этой области у ряда ацетилацетонатов наблюдаются интенсивные полосы 1260, 1298 $см^{-1}$. Однако интерпретация этой области затруднена из-за наличия деформационных полос групп CH_2, CH_3. Антисимметричное колебание должно наблюдаться в области 1550—1600 $см^{-1}$ с малой интенсивностью, что соответствует действительности. Наше истолкование полученных результатов приводит к представлению о том, что атом металла одновременно взаимодействует, правда, не совсем в одинаковой мере, с атомами кислорода (его окружающими) и располагается по отношению к ним почти на равных расстояниях. Наше истолкование частот в этом отношении отличается от интерпретации других авторов.

В результате рентгеноструктурного исследования медного внутрикомплексного соединения ацетилацетона Е. А. Шугам [4] нашла следующие расстояния:

$$O_1 - Cu = 1{,}94\ \text{Å},\quad Cu - O_4 = 1{,}88\ \text{Å},$$
$$O_1 - C_5 = 1{,}25\ \text{Å},\quad O_4 - C_7 = 1{,}30\ \text{Å},\quad C_5 - C_6 = 1{,}38\ \text{Å},$$
$$C_6 - C_7 = 1{,}44\ \text{Å},\quad C_2 - C_5 = 1{,}60\ \text{Å},\quad C_3 - C_7 = 1{,}58\ \text{Å}$$ (см. рисунок).

Расстояния $C_5 - C_6$ и $C_6 - C_7$ близки к расстоянию $C - C$ в бензоле (1,40 Å), $O_1 - C_5$ и $O_4 - C_7$ — к расстоянию $C - O$ в мочевине и ряде других соединений, содержащих карбонильную группу (1,25—1,27 Å). Автор считает, что расстояния $Cu - O$ в молекуле ацетилацетоната меди равны друг другу и имеют (среднюю) величину $1{,}91 \pm 0{,}03$ Å.

Таким образом, рентгеноструктурное исследование находится в качественном согласии с выводами, сделанными из колебательных спектров. Итак, мы на основании приведенного выше анализа сделали вывод, что полосы 1500—1535 $см^{-1}$ и 1549—1596 $см^{-1}$ характеризуют деформированные группы $C = O$, являющиеся не совсем равноценными.

В работах Лекомте и Моргана приводятся данные для связи O — Me. Частоты связей лежат в области 600—700 $см^{-1}$. Интересно то, что для большинства исследованных соединений в этой области наблюдается не одна, а две, три и четыре полосы. Интенсивность полос неодинаковая. Характерно также то, что частоты для тяжелых и легких металлов лежат в одной области. Наличие нескольких близких полос, соответствующих связям O — Me, находится в полном соответствии с тем фактом, что металл образует одновременно связи со всеми атомами кислорода, его окружающими, причем эти связи не совсем равноценны.

Для окончательного решения вопроса об отнесении частот связей O — Me необходимо исследовать область примерно до 400 $см^{-1}$, но для этого потребуется применение иной методики.

О природе химического строения внутрикомплексных соединений

Л. А. Чугаев, как мы уже отмечали выше, своими исследованиями заложил фундамент для создания теории комплексных соединений. Л. А. Чугаев рассматривал внутрикомплексные соединения как вещества, проявляющие во многих отношениях известные черты аналогии с соеди-

нениями углерода (нерастворимость в воде, хорошая растворимость в органических растворителях, летучесть и др.).

Чрезвычайно важным для понимания природы внутрикомплексных соединений является положение Л. А. Чугаева, что: «не только возникновение цикла при образовании комплексных соединений оказывает весьма заметное влияние на прочность этих последних, но и самый характер цикла является существенным условием образования комплексной частицы».

Далее, группы, образующие циклы, содержат «сопряженные» связи. Часто эти циклы между собою связаны внутримолекулярными водородными связями. Металлический атом является центральным связующим звеном во всей этой сложной системе. Указанные особенности строения и свойства внутрикомплексных соединений находят свое обоснование в теории химического строения А. М. Бутлерова и современных знаниях о корпускулярно-волновых свойствах электронов.

Прежде всего следует отметить тот факт, что атом металла одновременно образует в молекуле внутрикомплексного соединения связей больше, чем число участвующих валентных электронов. Так, например, марганец образует четыре мало отличающихся связи с атомами кислорода в ацетилацетонате; атом алюминия, имеющий три валентных электрона, образует шесть связей; атом железа за счет трех участвующих валентных электронов образует шесть связей и т. д. Этот чрезвычайно важный факт подтверждает ту мысль, что электроны в молекуле при известных условиях одновременно могут участвовать в образовании двух и более связей с непосредственно связанными атомами. Основываясь на теории А. М. Бутлерова и учитывая корпускулярно-волновую природу электронов, мы высказали мысль [5], что число связей, образуемое данным элементом в молекуле, определяется не только числом валентных электронов, но также их состоянием, их характером движения, находящимся в определенной зависимости от природы соседних групп и их расположения. Как мы видим, это целиком применимо к атомам металлов, участвующих в образовании внутрикомплексных соединений и вообще без этого предположения, как мы увидим, невозможно понять природу строения внутрикомплексных соединений. Делая такое заключение, мы рассматриваем молекулу как таковую, уже сформировавшуюся.

Что же происходит при зарождении молекулы? Нас также должен интересовать процесс развития молекулы до окончательного ее сформирования. Этот вопрос, как нам кажется, имеет большое принципиальное значение для понимания природы химического строения вообще и, в частности, внутрикомплексных соединений. На эту мысль при рассмотрении внутрикомплексных соединений нас наводит тот факт, что всегда число молекул органического вещества, группирующихся вокруг данного атома металла, равно числу его валентных электронов. Следовательно, существует такая первоначальная стадия формирования молекулы, когда действительно атом металла образует с молекулой органического вещества число связей, равное числу его валентных электронов. Эта стадия зарождения молекулы внутрикомплексного соединения может быть представлена следующим образом:

```
CH₃ — C = CH       CH₃                 CH₃       CH        CH₃
      |       \   /                       \   //   \     /
      O         C                           C        C
       \        ‖                          /         ‖
        H       O                         O          O
                                           \
        H     Me (OOC — CH₃)₂ → CH₃COOH +    Me
       /                                    /
      O                                   O          O
      |                                   |          ‖
CH₃ — C = CH — C — CH₃                    C = CH — C — CH₃
               ‖                         /
               O                      CH₃          (A)
```

При дальнейшем развитии молекулы (А) («соль») в результате взаимного влияния атомов, групп, происходит окончательное завершение формирования молекулы

```
            CH
          //  \
CH3 — C        C — CH3
      |        ||
      O        O
        \    /
          Me
        .'   \
      O        O
    /            \
```

(B)

При переходе малостабильной молекулы А в более стабильную В происходит резкий качественный скачок от одного состояния к другому; природа связей групп коренным образом изменяется.

С рассматриваемой точки зрения [5] образование молекулы В является естественным процессом. Самым существенным в природе молекулы внутрикомплексного соединения является то, что образование циклов или системы циклов, содержащих «сопряженные» связи, обеспечивает возможность одновременного взаимодействия некоторых валентных электронов (π-образных) с несколькими соседними атомами, что приводит к созданию единой взаимодействующей системы, обладающей большой устойчивостью.

Рассмотрим один из комплексов. С точки зрения обычных «принятых» изобразительных средств молекулу соединения изображают так:

```
H3C        CH        CH3
   \     //  \      /
     C          C
     |          ||
     O          O
       \      .'
         Me
       .'  \
     O       O
     ||        \
```

Безусловно, такое изображение внутрикомплексной частицы не отвечает ее природе; оно не отражает глубоких качественных изменений в группах исходных веществ, происходящих в момент рождения и развития молекулы. Для понимания сущности происходящих в молекуле явлений изобразим ее соответственно нашим представлениям о характере движения π-образных электронов [6]. В молекуле ацетилацетоната атом металла одновременно взаимодействует с окружающими его атомами кислорода. Атом металла одновременно взаимодействует с двумя атомами кислорода за счет одного валентного электрона. Другой валентный электрон атома металла обеспечивает взаимодействие с двумя другими атомами кислорода. Необходимо принимать во внимание также участие неподеленных электронных пар

```
                 H
               /
             4
H3C·         C          CH3
    \  5   /   \   3   /
       C            C
       |            |
       |            |
   6 ×O             O× 2
        \    1    /
           Me
        /       \
  6' ×O          O× 2'
       |          |
```

π-образный электрон атома кислорода O_2 взаимодействует одновременно с атомом металла и π-электроном атома C_3. Естественно, что образование взаимодействия $Me — O_2$ приводит к ослаблению взаимодействия $O_2 — C_3$. В силу этого взаимодействие атомов $C_3 — C_4$ в значительной мере усиливается. Далее, π-электрон атома C_4 (одновременно взаимодействующий с π-электронами атомов C_3 и C_5) ослабит свое взаимодействие с π-электроном атома C_5. В результате происшедших изменений π-электрон атома C_5 будет сильно взаимодействовать с атомом кислорода O_6 за счет избыточной электронной плотности, приобретенной при взаимодействии с атомом металла и «неподеленной» парой электронов.

Таким образом, электронная плотность в связи $C_5 — O_6$ увеличится за счет уменьшения таковой в связи $O_6 — Me$ (изменение σ-электронной плотности в π-образную электронную плотность). В свою очередь, это приводит к усилению взаимодействия $Me — O_2$. В конечном счете электронная плотность в связи $C_3 — O_2$ уменьшится настолько, насколько она увеличится в связи $C_5 — O_6$. Итак, благодаря способности π-образных электронов одновременно взаимодействовать с несколькими атомами в цикле ацетилацетоната происходит перераспределение электронной плотности в связях, что создает необходимые условия для одновременного взаимодействия атома металла с окружающими его атомами кислорода.

В процессе формирования молекулы происходят не только количественные, но и качественные изменения электронной плотности ($\pi \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$), что связано с изменением валентных состояний атомов. Все эти изменения в электронной плотности молекулы сопровождаются сжатием и удлинением соответствующих связей (связи $C_3 — O_2$, $C_4 — C_5$, $O_6 — Me$ удлиняются, а связи $C_3 — C_4$, $C_5 — C_6$, $Me — O_2$ укорачиваются). Все эти изменения происходят при рождении и развитии молекулы, пока не закончено полное ее формирование. Нетрудно заметить, что характер движения электронов в металлоцикле во многих отношениях проявляет известные черты аналогии с ароматическими соединениями углерода и, в частности, с бензолом.

Таким образом, важное положение Л. А. Чугаева, предлагающее рассматривать комплексные соединения как имеющие известные черты аналогии с соединениями углерода, нашло свое обоснование. В указанном положении Л. А. Чугаева заложена другая важная мысль, сущность которой состоит в том, что природа отдельных связей $O — Me$ и других в соединениях и, особенно, в комплексных соединениях определяется природой молекулы как целого, и, наоборот, единство отдельных групп связей создает единую систему — химическую частицу. Поэтому не приходится удивляться, что связи $O — Me$ во внутрикомплексных соединениях имеют гомеополярный характер. Внутрикомплексные соединения представляют один из ярких примеров торжества бутлеровских идей в химии.

Повышенная устойчивость внутрикомплексных соединений, как и в ароматических соединениях (бензол и др.), связана со своеобразным характером движения π-образных электронов, обуславливающим одновременное их взаимодействие с несколькими соседними атомами. Повидимому, одновременное взаимодействие электронов в молекуле с несколькими соседними атомами связано с уменьшением их потенциальной энергии и увеличением кинетической энергии, что в общем делает систему энергетически выгодной [6]. Изучение внутрикомплексных соединений дает много нового для понимания природы водородной связи и, в частности, внутримолекулярной водородной связи. Внутримолекулярная водородная связь в энольных изомерах играет важную роль, а ее нарушение в жидкости (например, в ацетоуксусном эфире), согласно нашим исследованиям [7], приводит для части молекул к изменению их структуры (образование диэнолов). Если сопоставить два вида молекул: энольного изомера ацетилацетона и его внутрикомплексного соединения:

```
              H                              H
            4/                             4/
   CH3      C      CH3            CH3      C      CH3
     \5 //   \3  /                  \5 //   \3  /
       C       C                      C       C
       |       ||                     |       ||
      6O       O2                    6O       O2
        \1  .'                         \1  .'
          H                              Me
          I                              II
```

то первая система принципиально по своей природе не отличается от второй. Они различаются несомненно глубиной качественных изменений групп, но природа этих изменений приблизительно одна и та же. В случае внутрикомплексного соединения взаимодействие металла с атомом кислорода O_2 мало отличается по своей величине от его взаимодействия с кислородом O_1, в то время как атом водорода в энольном изомере (I) взаимодействует с атомом O_2 значительно слабее, чем с атомом O_1. Эти отличия объясняются, главным образом, различными размерами атомов и неодинаковым сродством к электрону.

Таким образом, специфика природы водородной связи в рассматриваемом случае определяется способностью электрона атома водорода и других π-электронов молекулы (и в первую очередь π-электрона атома кислорода O_2) одновременно образовывать связи с несколькими соседними атомами. Природа внутримолекулярной водородной связи О — Н — О, как и природа металлической внутрикомплексной связи О—Ме — О, в сильной мере определяется особенностями строения молекулы как целого.

Внутримолекулярную водородную связь, включенную в сопряженную систему связей, следовало бы, в отличие от других видов водородной связи, назвать «комплексной водородной связью». Комплексные водородные связи, природа которых в сильной мере зависит от строения молекулы как целого, осуществляются на сравнительно малых расстояниях. Так, в ацетилацетоне О — Н — О (|←— a —→|) расстояние a равно 2,55 Å [8], в никелевом комплексе диоксима это расстояние равно 2,42 Å [9]. При наличии почти равных расстояний Н или атома металла от атомов кислорода характер связей, образованных ими в этих условиях, по своей природе неотличим. Таким образом, мы приходим к выводу, что внутримолекулярная водородная связь, включенная в сопряженную систему связей, по своей природе мало отличается от природы внутрикомплексной связи О — Ме — О и образована главным образом за счет π-взаимодействия с соседним атомом кислорода.

Внутримолекулярная водородная связь в «сопряженных» системах, как и связь О — Ме — О во внутрикомплексных соединениях, участвует непосредственно в передаче π-взаимодействия по всей системе связей через непосредственно связанные атомы. В рассматриваемом случае внутримолекулярная водородная связь, таким образом, соединяет отдельные части молекулы посредством π-взаимодействия, делает систему единой и энергетически устойчивой. Хотя сама по себе энергия водородной связи невелика, но более значительны изменения, вызванные в системе как целом, благодаря ее наличию. Предлагаемая точка зрения является естественной, раскрывает огромную роль внутримолекулярной водородной связи, включенной в систему «сопряженных связей», в определении свойств многих соединений.

С рассматриваемой точки зрения становится ясным, почему энольная форма ацетилацетона, содержащая внутримолекулярную водородную связь, является термодинамически более выгодной, чем кето-форма. Известно, что энольная форма, с точки зрения аддитивной схемы, на

17 ккал термодинамически менее выгодна, чем кето-форма. Несмотря на это, реально в термодинамическом равновесии энольной формы содержится в четыре раза больше, чем кето-формы. Таким образом, для объяснения действительного соотношения форм нужно показать, что энольная форма не только менее выгодна, но и более устойчива на ~ 3—5 ккал. Учет энергии водородной связи и так называемой энергии сопряжения C = C — C = O может дать максимально 12 ккал. Недостаток такого подхода состоит в том, что водородная связь рассматривается изолированно от остальной части молекулы. При учете реальной энергии взаимодействия групп в молекуле нужно учитывать не только энергию водородной связи, но и энергию π-электронного взаимодействия во всей системе, связанного с наличием последней. Повидимому, π-электронное взаимодействие в группе H — O — C = C — C = O менее выгодно, чем в системе

C=C—C=O / O—H···O (цикл)

как целом.

π-Электронное взаимодействие в энольном изомере можно передать следующей формулой:

[структурная формула]

где плюс и минус — частичные заряды; точкой отмечены π-электроны; двумя крестами — «неподеленные» электронные пары.

Благодаря тому что внутримолекулярная водородная связь (включенная в систему «сопряженных» связей) образована не только за счет дипольного взаимодействия, но и за счет π-взаимодействия, способна передать взаимодействие это по системе связей и поэтому она играет важную роль в определении природы внутрикомплексных соединений. В силу своей особой природы она играет также большую роль в определении природы цветности красителей и других явлениях. Развитая точка зрения на природу водородной связи позволяет объяснить различные ее проявления в колебательных и электронных спектрах молекул.

В общем случае было бы неправильно сводить природу водородной связи к электростатическому взаимодействию (ионный характер) или, наоборот, приписывать ей только гомеополярную природу. Природа водородной связи, как и других химических связей, в сильной степени зависит от природы окружающих групп, строения молекулы как целого. Это положение к определению природы водородной связи относится в большей мере, чем к другим видам связей. Если внутрикомплексная водородная связь, включенная в систему «сопряженных связей», имеет в большей мере гомеополярную природу и ее образование связано с возможностью одновременного взаимодействия π-образных электронов с несколькими непосредственно связанными атомами, то в случае образования межмолекулярных связей это, повидимому, играет меньшую роль. Однако и в случае межмолекулярных водородных связей природа связей не одинакова. При отсутствии π-электронов в группе, участвующей в образовании водородной связи, взаимодействие носит преимущественно электростатический или акцепторно-донорной характер (за счет «неподеленной»

пары электронов), как это имеет место, например, в связях:

```
R                              R             R
|                          R\  |             |  /R
O — H···O — H  или            N — H···N<
        |                                     \H···
        R
```

В молекулах, в которых группа, принимающая участие в образовании водородной связи, имеет π-образные электроны, способные образовывать одновременно связи с несколькими соседними атомами, природа водородной связи в значительной мере, повидимому, определяется именно свойствами этих электронов. Например, при образовании водородных связей:

```
— N — H···N =
  |       |
 >C = O···H — O —
```

π-электронное взаимодействие имеет существенное значение:

```
  |          ¦
— N — H··· ●N —    — O — H····⊙ — ⊙<
           ××
```

где косые кресты — «неподеленные» пары электронов, точки — π-образные электроны.

В этих случаях образуются своеобразные π-комплексы. Экспериментальным фактом, служащим подтверждением этого предположения, является, например, снижение частоты валентного колебания групп $C = O$, $C = N$ и др. в том случае, когда они образуют водородные связи.

Понижение частоты колебания этих групп, несомненно, связано с изменением константы связи за счет уменьшения главным образом π-электронной плотности в связи. Объяснить все снижение частоты колебания (групп CO, OH и др.), образующих водородные связи, только электростатическим взаимодействием нам кажется невозможным. Не менее сильное электростатическое взаимодействие между полярными группами существует в жидкости и без наличия водородной связи (например, в жидком ацетоне). Опыт показывает, что частота валентного колебания группы $C = O$ ацетона в жидкости 1710 $см^{-1}$, а в разбавленном растворе гексана 1722 $см^{-1}$, в то время как частота CO ацетона в водном растворе ацетона равна 1700 $см^{-1}$. При наличии водородной связи снижение частоты $C = O$ в два раза больше [10]. Этот факт также служит некоторым подтверждением высказанного предположения.

Водородная связь играет важную роль в образовании и формировании внутрикомплексных соединений благодаря тому, что природа этой связи в этих соединениях мало отличается от природы взаимодействия O — Me — O. В силу этого в комплексных соединениях мостики O — H — O играют ту же роль, что и — O — Me — O —. Для иллюстрации можно указать на внутрикомплексное соединение диоксима, в котором роль водородной связи как в образовании, так и в процессе формирования частицы чрезвычайно велика. Нам кажется логичным предполагать, что в начальный момент образования возникает соединение следующей структуры:

```
          O — H   H — O
— C = N/             \N = C —
  |                       |      + Me (OOCH3)2 ->
  C = N\             /N = C —
          O — H   H — O

                                        N = C —
                      O — H\      /        |
               — C = N/      \O  /         |
→ 2COCH3COOH +   |      \     /            |
                 |       \Me<              |
                 |      /     \            |
               — C = N/O'       \N = C —
                         \H — O/
                         A
```

Соединение А не является устойчивым и развивается в более устойчивое соединение:

Это соединение может быть изображено следующим образом:

или на языке штрихов:

Подводя итоги всему сказанному, можно придти к выводу, что выяснение природы химического строения внутрикомплексных соединений действительно затрагивает важнейшие вопросы теории химического строения. Сделанные теоретические выводы относительно строения внутрикомплексных соединений энольных изомеров ацетилацетона и ацетоуксусного эфира находятся в полном соответствии с полученными экспериментальными данными.

Дальнейшее исследование строения внутрикомплексных соединений физико-химическими методами и, в частности, методом колебательных спектров позволит продвинуть решение этой сложной и важной научной проблемы.

Выводы

В работе исследованы колебательные спектры некоторых внутрикомплексных соединений ацетилацетона и ацетоуксусного эфира.

Сделана попытка связать экспериментальные результаты с природой химического строения внутрикомплексных соединений.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев, Исследования в области комплексных соединений, Москва, 1906.
2. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ШИЛ, 1952.
3. J. Lecomte, Discussions of the Faraday Society, 9, 125, 1950.
4. Е. А. Шугам, ДАН, 81, 853, 1951.
5. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 737, 1951.
6. Д. Н. Шигорин. Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
7. Д. Н. Шигорин, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, 395, 1950.
8. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 23, 505, 1949.
9. E. Godycki и др. J. Chem. Phys., 19, 1205, 1951,
10. П. П. Шорыгин, Диссертация, Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1950.

ПОЛЯРОГРАФИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

II. РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТА И СЕЛЕНАТА БАРИЯ

Н. М. Селиванова и А. Ф. Капустинский

Плодотворность применения полярографического метода для установления термодинамических констант делает желательным его использование для разработки недостаточно исследованных вопросов химии, к числу которых относится химия селена. В нашем первом сообщении [1] мы таким образом установили термодинамические свойства селенат-иона. Поскольку основой служило полярографическое определение растворимости селената свинца, желательно было дать независимую оценку той же величины, исходя из какого-либо другого трудно растворимого объекта, в качестве которого мы избрали в настоящей работе селенат бария. Общность применяемой методики позволила произвести ревизию определений растворимости другого важного соединения, а именно, сульфата бария. Одновременно выявилась потребность в проведении некоторых калориметрических определений, необходимых для полных термохимических расчетов, также описанных в настоящей статье (теплота образования селената бария из его водных ионов, теплоты разбавления селеновой кислоты).

Кохен и Блеккинг [2] измеряли растворимость сульфата бария в воде (2,43 мг/л при 25° С) полярографическим методом с применением в качестве индиферентного электролита иодистого тетраметиламмония. Поскольку, по нашим предварительным определениям, таким электролитом может служить также хлорид магния, мы предприняли повторные определения, применяя именно эту соль в качестве индиферентного электролита, дабы установить, влияет ли на конечный результат подобная замена.

Растворимость селената бария в воде при 25° была определена Мейером [3] весовым методом, с применением нагрева остатка после выпаривания насыщенного раствора до 130—150°. Он нашел ее равной 79,2—82 мг на литр раствора. Известно, что при повышенной температуре селенаты разлагаются с образованием селенитов. Поэтому нами была проведена работа по определению растворимости селената бария в воде полярографическим методом, исключающим возможность перехода селената бария в селенит. Добавим, что указанные авторы не прибегли к термодинамической обработке результатов экспериментального исследования.

Для того чтобы такая обработка могла быть осуществлена, необходимо было произвести и калориметрические исследования, поскольку работа Метцнера [4] по $BaSeO_4$ не имела необходимых для этого данных.

Сказанным выше определилась цель настоящего исследования, сводящаяся 1) к полярографическому определению растворимости $BaSO_4$ и $BaSeO_4$; 2) к калориметрическому определению теплоты взаимодействия ионов $Ba^{··}$ и SeO''_4; 3) к полной термодинамической обработке экспериментальных данных; 4) к установлению при помощи ее энтропии селенат-иона в кристалле и в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полярографические определения

Сульфат и селенат бария готовились смешением стехиометрических количеств дважды перекристаллизованного из бидестиллата хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и химически чистой серной или селеновой кислот на холоду, при осторожном и постепенном введении хлорида бария в указанные кислоты. Селеновая кислота была получена из

чистого селена по описанному нами ранее [1] способу. Полученные осадки сульфата бария и селената бария отмывались от иона хлора декантацией в течение 8 дней и многократно горячей водой на фильтре, до исчезновения в промывных водах реакции на ионы $Ba^{\cdot\cdot}$ и Cl'.

Для удаления более прочно адсорбированных ионов хлора осадок сульфата бария смешивался с концентрированной серной кислотой и через полученную взвесь пропускался ток кислорода в течение 3 час. при температуре 100° С. После этого содержимое разбавлялось водой, осадок сульфата бария снова в течение 8 дней промывался декантацией и горячей водой на фильтре, просушивался и прокаливался при температуре около 800°. Описанный прием удаления хлора не применялся к селенату бария, так как последний термически неустойчив. Содержание селена в селенате бария по данным анализа составляло 28,0% против 28,2% от теоретического. Согласно нашим опытам, равновесие растворимости сульфата бария и селената бария в воде при 25° достигалось медленно, а именно — в течение 14—16 дней для сульфата бария и 16—18 дней для селената бария.

Насыщенный раствор отстаивался в термостате, затем (при той же температуре) фильтровался через плотный бумажный фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывались, а в последующих производилось определение бария полярографическим методом [1], с применением гальванометра, обладающего периодом колебания $T = 5{,}8$ сек., $R_{\text{внутр.}} = 256\,\Omega$, $R_{\text{кр.}} = 644\,\Omega$.

Определение бария производилось при потенциале полуволны его 1, 80 V, с использованием в качестве индиферентного электролита хлорида магния. Попытка воспользоваться для этой же цели хлоридом лития не дала положительных результатов (последний не удавалось освободить от примеси соединений кальция и натрия). Предварительно была произведена калибровка полярографа на стандартном растворе хлорида бария.

Величина произведения растворимости сульфата бария, полученная нами как средняя цифра при определении растворимости $BaSO_4$ в чистой воде полярографическим методом при 25° С оказалась равной $2{,}0 \cdot 10^{-10}$ ($1{,}1 \cdot 10^{-10}$ по данным Кохена и Блеккинга [2]).

Ниже приведены результаты определения растворимости селената бария (табл. 1).

Таблица 1

Растворимость селената бария в воде при 25°С

Время перемешивания в днях	Объем раствора для исследования в мл	h — высота волны в мм при $S = \frac{1}{50}$	Ba в мг на 20 мл раствора	$BaSeO_4$ в 20 мл раствора	BaSeO моль/л	Lp $BaSeO_4$	Lp $BaSeO_4$ по данным Мейра[3]
18	20	60	0,690	1,412	$2{,}52 \cdot 10^{-4}$	$0{,}6 \cdot 10^{-7}$	$0{,}9 \cdot 10^{-7}$
18	20	62	0,713	1,464	$2{,}61 \cdot 10^{-4}$	$0{,}7 \cdot 10^{-7}$	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$
18	20	59	0,6785	1,388	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$	$0{,}5 \cdot 10^{-7}$	
					Среднее	$0{,}6 \cdot 10^{-7}$	

Цифры Кохена и Блеккинга, а также Мейера, близки к нашим, однако, повидимому, равновесие растворимости в их опытах полностью не устанавливалось. Длительность же наших опытов обеспечивала достижение равновесия.

Поскольку в нашей работе наряду с тщательным установлением концентрации мы специально контролировали достижение равновесного состояния, можно считать полученные нами результаты надежной основой для проведения термодинамических вычислений.

Калориметрические определения

Необходимые для дальнейших расчетов термохимические данные были получены при помощи калориметрической установки, ранее описанной А. Ф. Капустинским и И. П. Дезидерьевой [5]; ниже будут даны лишь краткие дополнения методического характера.

Калориметрическим сосудом служил стакан из стекла «пирекс», в который вводились 400,0 г свежеприготовленной дистиллированной воды, содержащей отвешенное количество хлорида бария. В этот же стакан, кроме термометра Бекмана, мешалки, нагревающей спирали Вревского и трубки для холодильной смеси, вводилась еще ампула с селеновой кислотой. Перед началом опыта дно ампулы разбивалось стеклянной палочкой, и селеновая кислота реагировала с хлоридом бария. Водяное число измерялось электрическим методом. Количество затрачиваемой электрической энергии учитывалось при помощи потенциометра Рапса, делителя напряжения, стандартного сопротивления, элемента Вестона, гальванометра и секундомера.

Ввиду отсутствия в литературе точных данных о теплоте разбавления растворов селеновой кислоты, нами предварительно были проведены соответствующие измерения для той же концентрации; при помощи этой величины были определены значения теплот осаждения селената бария.

Теплота осаждения селената бария определялась из реакции:

$$BaCl_{2\,aq} + H_2SeO_{4\,aq} = BaSeO_4 + Q_{\text{реакции}}$$

и вычислялась по разности:

$$Q_{\text{осажд}} = Q_{\text{реакции}} - Q_{\text{разб}}, \qquad (1)$$

где $Q_{\text{разб}}$ — теплота разбавления селеновой кислоты до концентраций, использованных в наших опытах.

Для наших целей значение $Q_{\text{разб}}$ оказалось равным:

$$Q_{\text{разб}} = Q_{\underset{\text{конц}}{H_2SeO_4}} - Q_{\underset{\text{разб}}{H_2SeO_4}} = \underset{1,68}{H_2SeO_4} - \underset{1110}{H_2SeO_4} = 5{,}170 \text{ ккал / моль},$$

как средняя величина ряда измерений.

Вопрос о теплоте разведения селеновой кислоты до настоящего времени не исследован, и в литературе (см., например, [6]) ее принимают равной теплоте разведения серной кислоты. Такое приближение является грубым, ввиду значительного различия химических свойств названных кислот. Результаты нашей работы подтверждают наличие значительной разницы в этих теплотах и делают желательной постановку работы не только в узком диапазоне концентраций, что было сделано нами для целей настоящего исследования, но и для всего интервала разведений, как это делалось применительно к серной кислоте.

Вышеприведенные измерения говорят о том, что теплота разбавления селеновой кислоты значительно меньше, чем серной. Это хорошо согласуется со значительно меньшей гидратацией H_2SeO_4 сравнительно с H_2SO_4, что было недавно подтверждено исследованием, выполненным одним из нас совместно с А. И. Ждановой [7].

Ниже, в табл. 2 приведены результаты наших определений теплоты образования селената бария из его водных ионов в малых калориях ($t = 25°$ С). В среднем мы принимаем 2840 калорий (±5%).

Таблица 2

Теплота образования селената бария из его водных ионов (теплота осаждения селената бария)

Вес воды в г	Вес $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в г	Вес 83% раствора селеновой кислоты в г	Вес селеновой кислоты в пересчете на моногидрат в г	Теплоемкость калориметра в кал	Подъем температуры	Теплота реакции для заданных количеств веществ в кал	Теплота реакции на моль $BaSeO_4$ в кал	Теплота осаждения на моль $BaSeO_4$ в кал
400,00	4,7025	3,5346	2,9336	435,9	0,362	160,2	7,921	2751
400,00	4,7112	3,5575	2,9527	445,0	0,371	164,9	8,165	2995
400,00	4,7000	3,5326	2,9321	443,0	0,360	159,5	7,941	2771
								Среднее 2840

Теоретическая часть

Свободные энергии образования сульфата и селената бария

Изменение свободной энергии (ΔF_{298}) в процессе:

$$Ba_{тв} + S_{ромб} + 2O_{2\,газ} = BaSO_{4\,тв} \quad (2)$$

может быть найдено из термических равновесий и из растворимости сульфата бария. Келли [8], осуществляя эти расчеты, нашел, что старые исследования Мельхера [9] и Караогланова [10] мало отличаются по величине ΔF_{298} от результатов, полученных Нейманом [11] (—317,4 кал. вместо — 318,6). Если принять предложенное позже Латимером [12] значение свободной энергии образования иона бария (—133,85 кал.), то для (2) получим (табл. 3):

Таблица 3

	Из равновесий	Из растворимости
ΔF_{298}	—313370 кал	—324008 кал

Полярографическое исследование, выполненное нами, дает произведение растворимости сульфата бария $Lp = 2{,}04\ 10^{-10}$ и поскольку [13] $\gamma = 0{,}875$, произведение активности $La = 1{,}71 \cdot 10^{-10}$, откуда для реакции

$$Ba^{\cdot\cdot} + SO_4'' = BaSO_{4\,тв}, \quad (3)$$

$$\Delta F = RT \ln La = -13250 \text{ кал}$$

в хорошем соответствии с величиной, приводимой Латимером, Хиксом и Шютцем [14] (13718 кал). Используя же свободные энергии образования ионов сульфата и бария [12], получим для (2)

$$\Delta F = -323640 \text{ кал.}$$

Таким образом, полярографические определения поддерживают результаты, полученные при помощи определений растворимости другими методами. Между результатами, полученными из равновесий и из растворимости, разница очень велика (около 10000; ср. табл. 3). Поскольку изучение диссоциационных термических равновесий $BaSO_4$ сопряжено с большими трудностями и приводит лишь к довольно грубым оценкам термодинамических констант, следует считать более надежной $\Delta F_{298} = -323\,640$ кал для реакции (2).

Обратимся теперь к термодинамике селената бария. Используя наши данные (табл. 1 и 2), свободную энергию селенат-иона, равную по Иосту и Расселю [15] — 105120 кал, и принимая коэффициент активности таким же, как и для сульфатов щелочноземельных металлов ($\gamma = 0{,}875$), получаем*

$$Ba^{\cdot\cdot} + SeO_4'' = BaSeO_4, \quad (4)$$

$$\Delta F_{298} = -9680 \text{ кал,}$$

$$\Delta H_{298} = -2840 \text{ кал.}$$

---

* Поскольку даже для очень разбавленных растворов электролитов γ резко падает с концентрацией, мы, следуя большинству авторов, исследовавших такие растворы, включаем в расчеты оценку γ. Впрочем, если этого не делать и считать, что для исследованных нами растворов $Lp = La$, то это приведет к незначительным изменениям результатов. Именно, для ΔF образования из элементов и для энтропии селената бария и свинца разница составляет менее 1%, т. е. лежит в пределах ошибок опыта. Для $PbSeO_4$ ΔF образования из ионов и энтропии селенат-иона при $\gamma = 1$ будут равны 7880 кал и 1,66 энтр. ед., вместо 8040 кал и 1,5 энтр. ед.; соответственно для $BaSeO_4$: 9800 кал и 0,9 энтр. ед., вместо 9880 кал. и 0,6 энтр. ед. Такие изменения не являются существенными для делаемых выводов.

и

$$Ba_{тв} + Se_{тв} + 2O_{2\,газ} = BaSeO_{4\,тв}, \quad (5)$$

$$\Delta F = -248650 \text{ кал.} \quad (6)$$

Энтропия селенат-иона SeO_4''

Полученный нами материал дает возможность провести некоторые расчеты энтропии. Ее изменение в реакции (5) может быть найдено из свободной энергии, равной по нашим определениям — 248 650 кал, и теплоты образования селената бария по Метцнеру [4], равной — 277 800 кал. Отсюда

$$\Delta S = \frac{-277\,800 + 248\,650}{298} = -97{,}9 \text{ энтр. ед.}, \quad (7)$$

а учитывая значение энтропий селена и кислорода [6], а также металлического бария [12], вычисляем для селената бария:

$$S_{298} = \int_0^T C_p \, d \ln T = 25{,}8 \text{ энтр. ед.} \quad (8)$$

В настоящей работе были определены свободная энергия и теплота образования селената бария из его водных ионов. Зная же энтропию твердого селената (25,8) и иона бария [16] (2,3), нетрудно найти и энтропию селенат-иона в воде:

$$S_{298} = 0{,}6 \text{ энтр. ед.} \quad (9)$$

Ранее [6,1] нами не была учтена работа Метцнера [4], хотя и незначительно, но уточнявшая его первые измерения (2,45 ккал/моль). Пользуясь ею и величиной изменения свободной энергии образования селената свинца из его водных ионов, согласно ранее произведенному нами исследованию [1], составляющую — 8040 ккал/моль, находим изменение энтропии в процессе:

$$Pb^{\cdot\cdot} + SeO_4'' = PbSeO_4, \quad (10)$$

$$\Delta S = \frac{-2450 + 8040}{298} = 18{,}7 \text{ энтр. ед.}$$

и, пользуясь известными энтропиями [1], [20] твердого селената свинца и водного иона свинца (24,1 и 3,9), приходим опять к энтропии селенат-иона в воде, найденной теперь уже, исходя из исследования свинцовой соли:

$$S_{298} = 1{,}5 \text{ энтр. ед.} \quad (11)$$

Таким образом, для нахождения энтропии иона SeO_{4aq}'' мы пользовались двумя независимыми путями, а именно: исходя из термодинамического исследования селената бария и селената свинца и используя энтропии ионов $Ba_{aq}^{\cdot\cdot}$ (2,3 ± 0,3) [16] и иона $Pb_{aq}^{\cdot\cdot}$ (3,9 ± 0,9) [17].

Оценивая точность результатов так же, как это было сделано Латимером, Питцером и Смитом [16], получаем для энтропии SeO_{4aq}'', исходя из бариевой соли, 0,6 ± 0,3 энтр. ед. и, исходя из свинцовой соли, 1,5 ± 0,9 энтр. ед.

Исходя из указанных данных, можно считать, что величина энтропии $SeO_{4aq}'' = 0{,}9 \pm 0{,}3$, что одновременно отвечает границам точности в определении энтропии как иона свинца, так и иона бария в воде.

Как известно [18], энтропия ионов подчиняется закономерной зависимости от $\frac{1}{r}$. Однако ионы $Ba_{aq}^{\cdot\cdot}$ и $Pb_{aq}^{\cdot\cdot}$ дают исключения из этой пра-

вильности: по соотношению ионных радиусов энтропия $Ba^{\cdot\cdot}_{aq}$ должна быть больше энтропии $Pb^{\cdot\cdot}_{aq}$, в противоположность тому, что получается из оценок Латимера, Питцера и Смита. Возможно, что это связано с экспериментальными ошибками, вероятнее всего, для иона $Pb^{\cdot\cdot}_{aq}$. Поэтому было бы правильнее впредь до окончательного выяснения вопроса считать указанные нами выше границы точности предварительными.

Располагая энтропией SeO_4'', полученной двумя независимыми путями, и вновь обращаясь к графику зависимости энтропии тетраэдрических ионов от их заряда, помещенному в нашем первом сообщении [1], нетрудно убедиться в том, что внесенное изменение незначительно и что точка для SeO_4'' удовлетворительно отвечает установленной нами ранее линейной зависимости энтропии равнообъемных ионов от их заряда.

В работе одного из нас и О. Я. Самойлова [19] было найдено, что координационные числа всех одноатомных ионов близки к четырем и что такие ионы как бы замещают собою молекулу воды в тетраэдрической структуре жидкой воды.

Простота электростатических свойств, проявляемая тетраэдрическими ионами в воде, позволяет высказать предположение о том, что тетраэдрические (комплексные) ионы в воде замещают собою уже тетраэдрическую «строительную единицу», состоящую из четырех молекул воды в водной структуре.

Если рассматривать твердый селенат бария как ионное соединение, то можно вычислить [20] как энтропию иона SeO_4'' в кристаллической решетке, так и энтропию растворения иона SeO_4'' при переходе его из кристалла в раствор:

$$S_{BaSeO_4} = 25{,}8 \text{ энтр. ед.}; \qquad S_{Ba^{\cdot\cdot}} = 11{,}4 \text{ энтр. ед.};$$
$$S_{SeO_4''} = 25{,}8 - 11{,}4 = 14{,}4 \text{ энтр. ед.} \qquad (12)$$

Отсюда энтропия растворения иона SeO_4''

$$S_L^i = 0{,}6 - 14{,}4 = -13{,}8 \text{ энтр. ед.}$$

Выводы

1. Полярографические измерения приводят к следующим характеристикам растворимости сульфата и селената бария: $BaSO_4$ — растворимость $1{,}44 \cdot 10^{-5}$ моль/л, произведение растворимости $Lp = 2{,}04 \cdot 10^{-10}$, произведение активности $La = 1{,}71 \cdot 10^{-10}$. $BaSeO_4$ — растворимость $2{,}53 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $Lp = 0{,}6 \cdot 10^{-7}$, $La = 0{,}5 \cdot 10^{-7}$. Все данные относятся к температуре 25° С.

2. Свободная энергия растворения в воде (при 25° С) $BaSO_4$—13250 кал, $BaSeO_4$ — 9680 кал. Теплота растворения селената бария в воде — 2840 кал.

3. Свободные энергии образования из элементов в стандартных условиях соответственно равны: $BaSO_4$— 323 640 кал и $BaSeO_4$— 248 650 кал.

4. Абсолютная энтропия селената бария:

$$S_{298} = 25{,}8 \text{ энтр. ед.}$$

Энтропия селенат-иона в воде (полученная двумя независимыми путями)

$$S_{298} = 0{,}9 \pm 0{,}3 \text{ энтр. ед.}$$

и в кристаллической решетке

$$S_{298} = 14{,}4 \text{ энтр. ед.}$$

5. Теплота разбавления селеновой кислоты в воде меньше таковой у серной кислоты, что (качественно) отвечает разнице в гидратации обеих кислот.

6. Высказано предположение, что тетраэдрические комплексные ионы «замещают» группировку из четырех молекул H_2O в тетраэдрической структуре жидкой воды.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
13.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Н. М. Селиванова, Журн. физ. химии, 23, 1508, 1949.
2. Cohen, Blekkingh, Zs. phys. Chem., 186, 257, 1940.
3. F. Meyer, Zs. phys. Chem., 102, 369, 1922.
4. Metzner, Ann. chim. phys. (7), 15, 203, 1898.
5. А. Ф. Капустинский, И. П. Дезидерьева, Trans. Farad. Soc., 42, 981, 1946.
6. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский и др., Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 732—784.
7. А. Ф. Капустинский, А. Н. Жданова, Журн. прикл. химии, 24, 583, 659, 981, 1951.
8. Kelley, Bureau of Mines, Bull. 406, 67, 1937.
9. Melcher, Journ. Amer. Chem. Soc., 32, 50, 1910.
10. Karaoglanow, Zs. anal. Chem., 56, 225, 1917.
11. Neuman, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 879, 1933.
12. Latimer, The Oxidation States of the Elements, 1938, New York, Prentice-Hall, стр. 279.
13. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, T. 2, 1114, 1931.
14. W. Latimer, Hicks, Schutz, Journ. Chem. Phys., 1, 620, 1933.
15. Don Yost and Russel, System Inorg. Chem., New York, 1944.
16. Latimer, Pitzer, Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1829, 1938.
17. Kelley, Bureau of Mines, Bull. 434, 81, 1941.
18. А. Ф. Капустинский, ДАН, 30, 792, 1941.
19. А. Ф. Капустинский, О. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
20. А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 22, 1272, 1948.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

ПОЛИЭТИЛЕН

Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов и В. А. Каргин

Физические свойства кристаллов полимеров, зависящие от их структуры, молекулярный механизм их поведения в ряде процессов остаются невыясненными до настоящего времени. Электронографический метод является одним из важных прямых методов исследования структуры кристаллических полимеров. В настоящей работе электронографически была исследована структура нерастянутых и растянутых пленок полиэтилена для выяснения механизма растяжения кристаллических полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовался технически чистый полиэтилен с молекулярным весом около 20 000.

Образцы для получения электронограмм готовились нанесением капли разбавленного (0,5%) раствора полиэтилена в бензине (темп. кип. 120—130° С) на поверхность воды.

Раствор и вода имели температуры 80—85° С. Оставшаяся после испарения бензина пленка вылавливалась с поверхности воды либо на диафрагму — объектоноситель электронного микроскопа, либо на специальную раздвижную рамку, позволяющую растягивать пленку. Растянутая на рамке пленка затем тоже переносилась на диафрагму.

Съемка электронограмм производилась в электронном микроскопе с выключенными электромагнитными линзами. Стандартным веществом при определении межплоскостных расстояний служил хлористый аммоний, напыленный на коллоксилиновую подложку. Точность измерения межплоскостных расстояний составляла 0,5%.

Делались также контрольные снимки с хлористым натрием, нанесенным непосредственно на исследуемую пленку. В этом случае точность измерения межплоскостных расстояний была 0,2%. Съемка контрольных электронограмм производилась в электронографе ЭМ-4 конструкции Г. А. Багдыкъянца и Н. А. Зандина с рабочим напряжением около 40 киловольт и расстоянием от объекта до фотопластинки 350 мм. Оценка интенсивности интерференционных максимумов во всех случаях производилась на-глаз.

Нерастянутые пленки

Электронограммы нерастянутых пленок полиэтилена содержат до 20 резких колец, равномерно зачерненных по окружности (рис. 1). Все кольца индицируются по ромбической ячейке с размерами:

$$a = 7{,}47\ \text{Å};\ b = 4{,}97\ \text{Å};\ c = 2{,}53\ \text{Å}\ \ (\text{табл. 1}).$$

На электронограммах имеется одно слабое диффузное кольцо внутри наименьшего из резких. Радиус диффузного кольца соответствует межплоскостному расстоянию 4,5 Å*.

При повороте пленки вокруг оси, лежащей в ее плоскости, дифракционная картина не меняется до угла поворота примерно в 15°. Начиная с 15° отмечается незначительное уменьшение интенсивности четвертого кольца (индексы 020) в направлении, перпендикулярном оси поворота.

* Эта величина рассчитывалась по формуле $d = \frac{h\lambda}{r}$, справедливой для дифракции электронов в кристалле, и представляет собой лишь условное выражение угла при вершине конуса диффузно рассеянных пленкой волн.

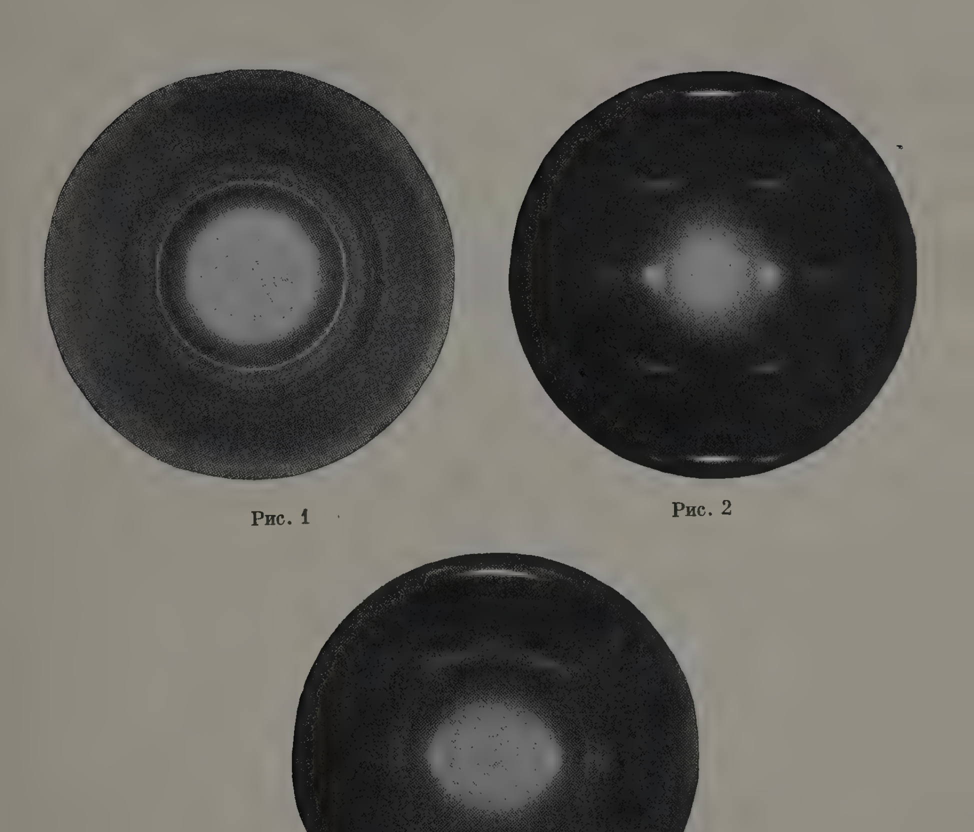


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3

Таблица 1

Полиэтилен нерастянутый

№ кольца	Инт.	d Å	hkl	$d_{выч}$ Å	№ кольца	Инт.	d Å	hkl	$d_{выч}$ Å
1	о. с.	4,14	110	4,17	11	сл.	1,73	121	1,73
2	ср.	3,74	200	3,74	12	о. сл.	1,68	311	1,67
3	о. сл.	2,98	210	2,99	13	сл.	1,61	130	1,62
4	о. с.	2,48	020	$2,48_5$	14	о. сл.	1,51	230	1,51
5	о. сл.	2,36	120	2,36	15	»	1,45	510	1,43
6	сл.	2,26	011	2,26	16	сл.	1,39	031	1,39
7	»	2,17	111	2,16	17	о. сл.	1,30	231	1,30
8	»	2,10	201	2,10	18	»	1,27	002	1,27
9	—	—	—	—	19	сл.	1,21	112	1,21
10	сл.	1,94	211	1,93	20		1,10	312	1,10

Обозначения. Инт. — относительная интенсивность колец электронограммы, оцененная визуально по 5-бальной шкале; *hkl* — миллеровские индексы плоскостей; *d* — межплоскостные расстояния, определенные по электронограмме; $d_{выч}$ — межплоскостные расстояния, рассчитанные по предлагаемой ячейке.

На остальных кольцах изменений интенсивности не заметно. При угле в 45° четвертое кольцо в отмеченном направлении сильно ослаблено.

В этом же направлении ослабляются кольца 120 и 130 (пятое и тринадцатое). На кольцах 200 и 210 наблюдается при этом незначительное увеличение интенсивности в направлении, перпендикулярном оси поворота, и едва заметно такое увеличение интенсивности на кольцах 011 и 121 (шестое и одиннадцатое). Подобных изменений интенсивности на остальных кольцах при наклоне пленки не наблюдается.

Растянутые пленки

Растяжение полиэтилена под нагрузкой при комнатной температуре обычно происходит с образованием так называемой «шейки» — резкого уменьшения поперечного сечения образца в каком-либо одном или одновременно в нескольких местах. С момента образования «шейки» образец тянется при постоянном растягивающем усилии до тех пор, пока в нее не перейдет весь материал.

В случае растяжения тонких пленок полиэтилена можно было заметить, что в них образуется множество мелких утоньшений — «шеек», равномерно распределенных по всей пленке. По мере удлинения образца площади таких местных утоньшений увеличиваются, и в конце концов перед разрывом вся пленка, как правило, делается тонкой — переходит целиком в «шейку». Для получения электронограмм выбиралось (на-глаз) место наибольшего утоньшения пленки, если не вся она целиком перешла в «шейку».

Электронограммы от растянутых пленок полиэтилена представляют собой картину, характерную для поликристалла с одноосновной текстурой. Ось текстуры параллельна направлению растяжения (рис. 2).

Все рефлексы расположены на слоевых линиях и имеют форму пятен, вытянутых по дуге в пределах 15—18°. Резкость рефлексов меньше, чем резкость колец на электронограммах нерастянутых пленок.

Поворот пленки вокруг оси, параллельной направлению растяжения, не меняет диффракционной картины.

Для растянутых пленок получается также ромбическая элементарная ячейка, но с несколько другими размерами, чем для нерастянутых:

$$a = 7{,}56\ \text{Å},\ b = 4{,}98\ \text{Å},\ c = 2{,}53\ \text{Å}\ \ (\text{табл. } 2).$$

Таблица 2

Полиэтилен растянутый

№ рефл.	Инт.	d Å	hkl	$d_{выч}$ Å	№ рефл.	Инт.	d Å	hkl	$d_{выч}$ Å
A1	о. с.	4,17	110	4,17	2	ср.	2,17	111	2,17
2	»	3,78	200	3,78	3	»	2,11	201	2,11
3	сл.	3,01	210	3,02	4	»	1,94	211	1,94
4	ср.	2,49	020	$2,48_5$	5	сл.	1,74	121	1,73
5	сл.	2,24	310	2,26	6	»	1,68	311	1,69
6	»	2,07	220	$2,08_5$	7	о. сл.	1,60	221	1,61
7	»	1,88	400	1,89	8	о. сл.	1,51	401	1,51
8	»	1,76	410	1,77	9	»	1,45	411	1,45
			320	1,78				321	1,46
9	о. сл.	1,62	130	1,62	10	о. сл.	1,39	0,31	1,39
10	»	1,51	230	1,52	11	»	1,30	231	$1,30_5$
11	»	1,44	510	1,45	II_0	о. сл.	1,27	002	1,27
I_0	о. о. сл.	—	—	—	1	с.	1,21	112	1,21
1	ср.	2,26	011	2,26					

Обозначения. Инт. — относительная интенсивность рефлексов электронограммы, оцененная визуально по 5-бальной шкале, hkl — миллеровские индексы плоскостей; d — межплоскостные расстояния, определенные по электронограмме; $d_{выч}$ — межплоскостные расстояния, рассчитанные по предлагаемой ячейке.

Существенной особенностью электронограмм растянутого полиэтилена является то, что каждый интерференционный максимум на ней представляет собой совокупность интенсивного пятна и сравнительно слабой, но очень резкой серповидной дуги, выступающей за края пятна в виде «усов».

У рефлексов $hk0$, лежащих на экваторе электронограммы и 002, нулевого на второй слоевой линии, дуги расположены симметрично относительно пятен; у остальных рефлексов такой симметрии нет.

Характерно, что угловые размеры дуг различны для разных рефлексов данной электронограммы. Соотношение размеров дуг всегда остается одним и тем же, хотя сами размеры меняются от образца к образцу. На некоторых электронограммах наиболее длинные дуги имеют угловой размер не больше 30°, а на других они настолько длинны, что почти смыкаются с дугами симметричных рефлексов (т. е. для экваториальных рефлексов имеют размер почти 180°). Угловой размер пятен при этом почти не меняется, однако можно заметить, что электронограммы с более короткими дугами всегда имеют несколько меньшие по углу пятна.

Наиболее часто воспроизводится картина со следующими угловыми размерами дуг (рис. 3).

У экваториальных рефлексов (симметричные относительно пятна дуги):

$$A_1\ 110;\quad A_4\ 020\quad 70-80^\circ$$

$$A_2\ 200\qquad\qquad 20-30^\circ$$

У рефлексов первой слоевой линии дуги несимметричны относительно пятен. Дуги рефлексов I_1 (011); I_2 (111) и I_5 (121) вверх от слоевой линии доходят до вертикальной оси электронограммы, а вниз почти не выдаются за пятно.

У рефлексов I_3 (201); I_4 (211) и II_0 (002) дуги примерно симметричны относительно пятен, и угловой размер их равен 30—40°.

У остальных рефлексов дуг не заметно. На рис. 4 дается схематическое изображение угловых размеров и расположения пятен и дуг, наблюдающихся на электронограммах растянутого полиэтилена (изображен один квадрант электронограммы).

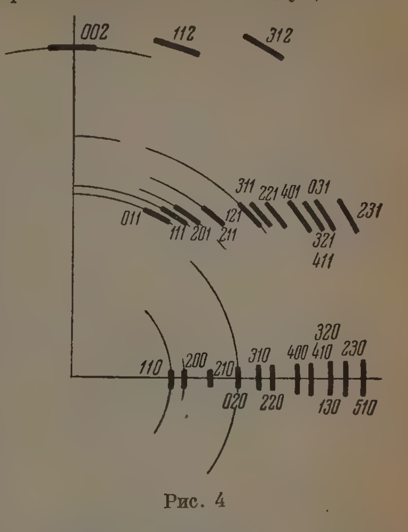


Рис. 4

Интенсивность по дуге медленно падает в направлении от пятна к концам дуги, характерное исключение составляет рефлекс I_1 (011), у которого дуга наиболее интенсивна между пятнами, на вертикальной оси электронограммы.

Интенсивности пятен меняются от электронограммы к электронограмме в обратном соотношении с интенсивностями и длинами дуг — электронограммы с более интенсивными пятнами всегда имеют более короткие и менее интенсивные дуги, и наоборот. В одном из наблюдающихся случаев, когда размер наибольших дуг достигает почти 180°, интенсивность их сравнима с интенсивностью пятен; в другом, когда даже наибольшие дуги едва выступают за края пятен (имея угловой размер не больше 30°), интенсивность их исчезающе мала по сравнению с пятнами [на рис. 2, например, слабые дуги едва заметны только у рефлекса (110)].

Приведенный в табл. 2 набор значений d получен из измерений расстояний между пятнами соответствующих рефлексов. Дугам этих же рефлексов, как оказалось, не всегда соответствуют те же самые величины межплоскостных расстояний.

Таблица 3

Полиэтилен растянутый и нерастянутый

№ рефл.	Индекс	d_1 Å	d_2 Å	d_3 Å
A1	110	4,15	4,17	4,14
2	200	3,75	3,78	3,74
4	020	2,48	2,48	2,48
5	310	2,24	2,24	оч. оч. сл.
I_1	011	2,25	2,26	2,26

Обозначения. d_1 — межплоскостные расстояния, определенные по дугам на электронограмме; d_2 — межплоскостные расстояния, определенные по пятнам на электронограмме (из табл. 2); d_3 — межплоскостные расстояния, определенные по кольцам электронограмм нерастянутых пленок (из табл. 1).

В табл. 3 приведены значения d, определенные по пятнам и дугам на электронограммах растянутого полиэтилена. Здесь же для сравнения даны величины межплоскостных расстояний в нерастянутых образцах. Не включенные в таблицу рефлексы имеют дуги с малой интенсивностью и не допускают надежного определения соответствующего им d.

Обсуждение результатов

Снимки от пленок нерастянутого полиэтилена показывают, что в них имеется некоторая слабо выраженная преимущественная ориентация. Небольшая доля кристалликов ориентирована так, что их оси *b* и *c* составляют малый угол с поверхностью воды. Остальные кристаллы расположены беспорядочно. Таким образом, поверхность воды почти не оказывает ориентирующего влияния на молекулы полиэтилена при образовании пленки.

В растянутых пленках полиэтилена значительная часть кристаллов ориентирована осью *c* по направлению растяжения при произвольном азимутальном расположении осей *a* и *b*.

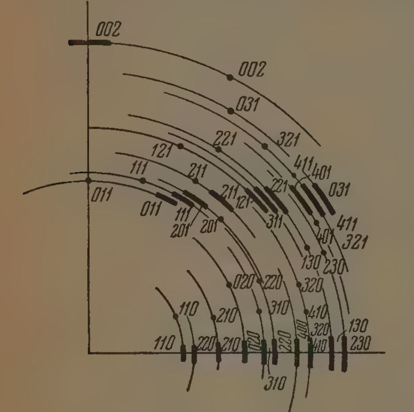


Рис. 5

Наличие на электронограммах растянутых пленок кроме пятен еще и тонких дуг указывает на существование в этих пленках кристаллов и с другой ориентацией. Из того обстоятельства, что дуга рефлекса 011 имеет максимум интенсивности на прямой, параллельной направлению растяжения, следует, что прямые [011] обратных решеток этих кристаллов расположены по направлению растяжения (или под малыми углами к нему).

Большой угловой размер дуг свидетельствует о большой величине углового разброса около этого преимущественного направления — до 90° в случае электронограммы с наиболее длинными дугами.

На рис. 5 дается схематическое изображение плоского сечения суммарной обратной решетки двух одноосно текстурированных поликристаллов полиэтилена. В одном осью текстуры является ось *c*, в другом — прямая [011] обратной решетки. На рисунке толстые дуги относятся к первому поликристаллу, тонкие — ко второму. Середины тонких дуг, обозначенные на рисунке точками, соответствуют максимумам интенсивности тонких дуг.

Из рисунка видно, что он воспроизводит в основных чертах все особенности расположения и размеров дуг на электронограммах (рис. 3 и 4). Так, в частности, становится понятным, что различие угловых размеров дуг обусловлено различным перекрыванием дуг с индексами, отличающимися друг от друга только значками, например 020 и $0\bar{2}0$; 200 и $\bar{2}00$. Этим же взаимным перекрыванием объясняется различное, в одних случаях симметричное, в других — несимметричное расположение дуг относительно пятен.

Таким образом, в растянутой пленке полиэтилена присутствуют две группы кристаллов. Эти две группы отличаются, во-первых, своей ориентацией. В одной находятся кристаллы, у которых по направлению растяжения расположена с малым угловым разбросом ось *c* кристаллической решетки, в другой — по этому же направлению с большим угловым разбросом располагается перпендикуляр к плоскости (011) решетки. Существенно то, что в пленке нет никаких промежуточных ориентаций. От одной электронограммы к другой меняется только относительное содержание кристаллов в указанных двух группах, преимущественных же направлений всегда только два.

Кристаллики этих двух групп отличаются, однако, не только ориен-

тацией, но и размерами элементарных ячеек. На электронограммах пятна и дуги с одинаковыми индексами в ряде случаев отчетливо разрешаются и дают различные значения d, как видно из табл. 3. Различие в величине периода a решетки в 5—6 раз превосходит ошибку измерений. Ни на одном из снимков нет картин, соответствующих промежуточным значениям d.

Эти обстоятельства однозначно свидетельствуют о том, что переход от одной ориентации к другой совершается скачком, через разрушение одних и возникновение новых кристаллов.

Сделанный вывод хорошо согласуется с представлением о фазовом переходе при растяжении кристаллических полимеров, развитым В. А. Каргиным и Т. И. Соголовой [1] на основании термомеханических исследований полимеров. Суть этих представлений сводится к тому, что при растяжении кристаллического полимера его кристаллы разрушаются внешним механическим усилием, и молекулярные цепи ориентируются по направлению растяжения. В первую очередь, очевидно, будут разрушены кристаллы, молекулы в которых расположены перпендикулярно направлению растягивающей силы. Наоборот, кристаллы, в которых оси молекулярных цепей составляют малый угол с направлением растяжения, разрушить трудно, их легче повернуть целиком.

Такое скачкообразное изменение ориентации кристаллов полимера, происходящее через их разрушение, можно условно называть механическим переплавом или перекристаллизацией. В результате переплава одна кристаллическая фаза (неориентированная) переходит в другую (ориентированную).

Указанная ранее вторая группа кристаллов в пленке с ориентацией плоскостью (011) перпендикулярно направлению растяжения представляет собой, очевидно, еще непереориентированные внешним усилием кристаллы, а само преимущественное направление в этой группе характеризует направление, наиболее устойчивое по отношению к переориентации. Оно соответствует углу около 26° между направлением растяжения и молекулярной цепью.

В переориентированных (механически переплавленных) кристаллах, как показал эксперимент, периоды решетки изменены по сравнению с периодами в кристаллах нерастянутых пленок. Это означает, что в растянутой пленке существуют напряжения, поддерживающие переориентированные кристаллы в состоянии «предплавления». Кристаллы, оставшиеся непереориентированными в растянутых пленках, имеют ту же решетку, что и кристаллы в нерастянутых пленках, как это видно из табл. 3.

Выше было показано, что размеры дуг (но не соотношение размеров) и их относительная интенсивность меняются от образца к образцу. Это следует объяснить тем, что растяжение тонких пленок, как было отмечено, идет через образование множества мелких «шеек». Электронный пучок иногда кроме «шейки» захватывает переходную область, где осталось много непереориентированных кристаллов, и тогда на электронограмме получаются длинные и интенсивные дуги. Если же пучок проходит только через «шейку», то дуг на электронограмме почти не заметно, механический переплав здесь прошел полностью.

Рассмотренный механизм переориентации кристаллов полиэтилена при растяжении пленки является, повидимому, общим для всех кристаллических полимеров. Так, в работе Г. И. Дистлера и З. Г. Пинскера [2] по электронографическому исследованию полиамидэфира было показано, что при растяжении пленки полиамидэфира переориентация кристаллов в ней происходит через их разрушение.

Аналогичные изменения структуры при растяжении найдены нами также при электронографическом исследовании растянутой и нерастянутой гуттаперчи.

В заключение выражаем свою признательность проф. Г. Л. Слоним-

скому за участие в обсуждении настоящей работы и Т. А. Корецкой за помощь при съемке электронограммы.

Выводы

1. В отличие от имеющихся в литературе данных [3] найдено, что периоды кристаллической решетки полиэтилена практически совпадают с периодами кристаллов низкомолекулярных парафинов.

2. Установлено, что при растяжении пленок кристаллических полимеров изменение ориентации кристаллов в них происходит скачком, аналогично фазовым превращениям в твердых телах.

3. В растянутых пленках переориентированные кристаллы находятся в напряженном состоянии, что сказывается в изменении периодов их решетки.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Доклад в Московском отделении Всесоюзного химического общества им. Менделеева, 1950.
2. Г. И. Дистлер и З. Г. Пинскер, ДАН, 72, 315, 1950.
3. Bunn, Trans. Farad. Soc., 35, 482, 1939.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

Е. Е. Рылов и В. Л. Карпов

Вопрос о фазовом состоянии кристаллических полимеров в смесях их друг с другом остается до настоящего времени мало изученным. При образовании такого рода смесей можно ожидать некоторых особенностей процесса смешения и свойств получающихся продуктов по сравнению с процессом смешения низкомолекулярных членов полимергомологического ряда. Существование двух структурных элементов для каждого из компонетов — цепной молекулы и звена — может сказаться на фазовом состоянии продуктов смешения и обусловить специфику строения такого рода смесей. Смеси полимеров можно получать либо из общего растворителя либо механическим смешением. При этом полимеры считают совмещающимися, если их смесь не проявляет видимых признаков расслоения, т. е. однородна на вид и имеет показатели механических свойств примерно средние между показателями компонентов. Несовмещающиеся полимеры при искусственном перемешивании не дают однородной смеси, образуют систему, не обладающую сколько-нибудь значительной связностью, и такая смесь на практике неприменима.

Представляет интерес исследовать структуру смесей совмещающихся в указанном смысле полимеров. В настоящей работе была поставлена задача изучить электронографическим методом фазовое строение смесей подобного типа и установить по структурным данным особенности их поведения в процессе деформации растяжения.

Объектами исследования были выбраны простейшие линейные полимерные углеводороды: полиизобутилен, натуральный каучук (светлый креп), полиэтилен и гуттаперча. Исследовались смеси: полиизобутилен — натуральный каучук, полиизобутилен — полиэтилен и натуральный каучук — гуттаперча. Оба компонента первой смеси аморфны в обычных условиях при комнатной температуре и кристаллизуются при растяжении. Во второй и третьей смеси один компонент аморфен, другой — кристалличен при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные технически чистые вещества подвергались дополнительной очистке: экстракции ацетоном, метанолом или эфиром в течение 48 час. У каучука и гуттаперчи отделялись растворимые части, которые и использовались для дальнейшего исследования.

Пленки для электронографического исследования смесей готовились обычным способом из разбавленных растворов. Во всех случаях полимеры, из которых составлялась смесь, по отдельности растворялись в общем растворителе, затем растворы сливались в нужном соотношении и перемешивались. Концентрация растворов была 0,5%. Ниже приводятся условия приготовления пленок для каждой смеси.

1. Смесь полиизобутилен — натуральный каучук (растворимая фракция). Растворитель — хлороформ. Смесь растворов была прозрачной и не расслаивалась при длительном (порядка нескольких суток) стоянии при комнатной температуре. При изготовлении пленок раствор и вода имели комнатную температуру.

2. Смесь полиизобутилен-полиэтилен. Растворитель — бензин с температурой кипения 120—130° С. Полиизобутилен в бензине растворяется при комнатной температуре, полиэтилен — только при температуре, большей 70° С. Смесь растворов оставалась прозрачной при $T \geqslant 70°$ С, при охлаждении ниже этой температуры из раствора выпадал полиэтилен в виде мелких белых хлопьев. При изготовлении пленок раствор и вода имели температуру 80—85° С.

3. Смесь гуттаперча — натуральный каучук (растворимая фракция. Растворитель — бензол. Гуттаперча растворялась при нагревании до 60° С и при последующем охлаждении до комнатной температуры из раствора не высаживалась). Натуральный каучук растворялся при комнатной температуре. Смесь растворов при комнатной температуре не расслаивалась в течение нескольких суток. При изготовлении пленок раствор и вода имели комнатную температуру. Съемка электронограмм производилась в электронном микроскопе с рабочим напряжением 55—60 kV. Ошибка при определении межплоскостных расстояний не превышала 0,5%.

Смесь полиизобутилен — натуральный каучук (1 : 1). Полиизобутилен, аморфный при комнатной температуре в недеформированном состоянии, кристаллизуется при растяжении, давая богатую резкими рефлексами электронограмму, характерную для поликристалла с одноосной текстурой (рис. 1). Все рефлексы индицируются по ромбической ячейке с периодами: a = 6,94 Å; b = 11,96 Å; c = 18,63 Å. Натуральный каучук также кристаллизуется при растяжении (рис. 2). Электронограмма индицируется по ромбической ячейке с периодами: a = 12,54 Å; b = 8,99 Å; c = 8,23 Å.

Пленки смеси полиизобутилен — натуральный каучук в нерастянутом состоянии аморфны. Электронограмма растянутых (до 1400 %) пленок представляет наложение электронограмм, характерных для растянутых пленок полиизобутилена и каучука. Резкость рефлексов обоих компонентов на электронограмме смеси не отличается от наблюдающейся для каждого из них в отдельности. Межплоскостные расстояния, определенные для каждого компонента по электронограмме смеси, совпадают с межплоскостными расстояниями, определенными для каждого из них в отдельности (табл. 1).

Таблица 1

Смесь каучук—полиизобутилен (1.1), растянутая

hkl	Каучук				hkl	Полиизобутилен			
	в смеси		чистый			в смеси		чистый	
	интенсивность	Å	интенсивность	Å		интенсивность	Å	интенсивность	Å
200	ср.	6,30	ср.	6,27	020	с.	5,96	ср.	5,96
020	о. сл.	4,47	сл.	4,49	023	ср.	4,29	о. сл.	4,28
120	с.	$4,24_5$	с.	4,24	015	о. сл.	3,54	сл.	3,56
400	сл.	3,14	о. сл.	3,11	105	о. сл.	3,27	о. с.	3,28
040	с.	2,25	с.	2,25	008	о. сл.	2,33	е.	2,33
201	о. с.	4,99	ср.	5,00	018	о. с.	2,28	с.	2,29
121	сл.	3,76	ср.	3,76	108	о. сл.	2,20	о. с.	2,21
002	о. с.	4,10	о. с.	4,11	1211	о. сл.	1,58	сл.	1,59
012	ср.	3,72	ср.	$3,72_5$					
202	ср.	$3,43_5$	о. сл.	3,44					
022	с.	3,03	с.	3,04					
512	о. сл.	2,08	о. сл.	2,09					
004	с.	2,05	с.	2,05					

Смесь полиэтилен — полиизобутилен. Электронограмма нерастянутых пленок смеси полиэтилен — полиизобутилен содержит до 15 резких колец, по расположению и соотношению интенсивностей не отличающихся от колец на электронограмме нерастянутых пленок чистого полиэтилена. Межплоскостные расстояния, определенные по этим кольцам, совпадают с расстояниями, определенными для чистого полиэтилена (табл. 2).

Растянутые пленки смеси полиэтилен — полиизобутилен дают существенно различные диффракционные картины в зависимости от количе-

ственного соотношения компонентов в смеси. Можно выделить три состава, дающие картины разного типа.

1. Полиэтилен — полиизобутилен (1 : 9). Пленки дают до 900% удлинения. Электронограмма представляет собой наложение диффракционной картины, характерной для нерастянутого полиэтилена, и картины растянутого полиизобутилена (рис. 3). Межплоскостные расстояния, определенные по электронограмме смеси, совпадают с определенными для чистых полиэтилена и полиизобутилена (табл. 3).

Таблица 2

Смесь полиэтилен — полиизобутилен, нерастянутая *

hkl	Полиэтилен (кольца)			
	в смеси		чистый	
	интенсивность	Å	интенсивность	Å
110	о. с.	4,14	о. с.	4,14
200	ср.	3,74	ср.	3,74
020	о. с.	2,48	о. с.	2,48
120	сл.	2,35	о. сл.	2,36
011	сл.	2,26	сл.	2,26
111	ср.	2,16	сл.	2,17
211	сл.	1,94	сл.	1,94
121	сл.	1,72	сл.	1,73
311	о. сл.	1,67	о. сл.	1,68
130	сл.	1,61	сл.	1,61

* Полиизобутилен в смеси аморфен и дает только диффузные кольца

Таблица 3

Смесь полиэтилен — полиизобутилен (1 : 9), растянутая

hkl	Полиизобутилен (пятна)				hkl	Полиэтилен (кольца)			
	в смеси		чистый			в смеси		чистый	
	интенсивность	Å	интенсивность	Å		интенсивность	Å	интенсивность	Å
020	о. с.	5,97	ср.	5,96	110	сл.	4,14	о. с.	4,14
101	ср.	6,45	ср.	6,44					
131	сл.	3,39	с.	3,38					
141	ср.	2,70	сл.	2,70					
132	сл.	3,23	с.	3,22					
143	ср.	2,50	ср.	2,50					
004	с.	4,65	с.	4,65					
105	с.	3,28	о. с.	3,28					
135	ср.	2,53	с.	2,52					
008	ср.	2,33	ср.	2,33					
018	о. с.	2,29	с.	2,29					
108	с.	2,21	о. с.	2,21					

2. Полиэтилен — полиизобутилен (4 : 6) дает удлинение до 700%. На электронограмме в этом случае оба компонента дают картину, характерную для одноосно текстурированного поликристалла (рис. 4). Картина диффракции от полиэтилена в смеси сходна с описанной ранее электронограммой слабо растянутых пленок полиэтилена. Как и в том случае, здесь интерференционные пятна, расположенные по слоевым линиям, сочетаются с резкими дугами. Пятна имеют малую интенсивность, а дуги интенсивны, и угловой размер их велик. Вследствие малой интенсивности

пятен не удается определить соответствующие им межплоскостные расстояния, измерению поддаются только дуги рефлексов.

Полиизобутилен в смеси дает диффракционную картину, полностью сходную с картиной для чистого полиизобутилена, однако интенсивности интерференций малы относительно общего фона диффузного рассеяния, и только по двум из них удается надежно определить межплоскостные расстояния.

Величины межплоскостных расстояний обоих компонентов смеси не отличаются от свойственных каждому из них в отдельности (табл. 4). В табл. 4 включены межплоскостные расстояния кристаллов полиэтилена, определенные по дугам электронограммы.

Таблица 4

Смесь полиэтилен — полиизобутилен (4 : 6), растянутая

	Полиэтилен (дуги)				Полиизобутилен (пятна)				
	в смеси		чистый			в смеси		чистый	
hkl	интенсивность	Å	интенсивность	Å	hkl	интенсивность	Å	интенсивность	Å
110	о. с.	4,15	о. с.	4,15	020	сл.	5,96	ср.	5,96
200	с.	3,75	ср.	3,75	105	сл.	3,28	о. с.	3,28
020	ср.	2,48	ср.	2,49					
011	ср.	2,27	сл.	2,26					
111	сл.	2,17	сл.	2,17					
201	сл.	2,10	сл.	2,11					
020	о. с.	1,27	о. с.	1,27					

3. С дальнейшим увеличением содержания полиэтилена в смеси интенсивность рефлексов полиизобутилена еще больше падает, а полиэтилена — растет. Уже при 70% полиэтилена в смеси электронограмма растянутых до 600% пленок содержит только рефлексы полиэтилена, причем вся картина не отличается от получающихся для предельно растянутых пленок чистого полиэтилена (рис. 5). Межплоскостные расстояния кристаллов не отличаются от расстояний чистого полиэтилена (табл. 5).

Таблица 5

Смесь полиэтилен — полиизобутилен (7 : 3), растянутая

	Полиэтилен			
	в смеси		чистый	
hkl	интенсивность	Å	интенсивность	Å
110	о. с.	4,17	о. с.	4,17
200	о. с.	3,78	о. с.	3,78
020	ср.	2,48	ср.	2,49
310	ср.	2,24	сл.	2,24
220	сл.	2,07	сл.	2,07
011	ср.	2,27	ср.	2;26
211	сл.	1,94	ср.	1,94
002	о. с.	1,27	о. с.	1,27
112	ср.	1,22	с.	1,21

Чтобы убедиться, что смешение на вальцах не приводит к иному механизму кристаллизации полимеров в этой смеси и характеру ориентации кристаллов в ней при растяжении, были приготовлены образцы смеси на вальцах и получены рентгенограммы этих образцов. Смешение производилось на лабораторных вальцах 160×600 мм, при температуре 115—200° С. Рентгеносъемка велась на K_αCu в камере с плоской кассетой.

Оказалось, что общий характер рентгенограмм полностью аналогичен характеру электронограмм. При малых содержаниях полиэтилена в смеси его кристаллы в растянутых (до 1500% относительного удлинения) образцах остаются неориентированными, а полиизобутилен кристаллизуется так же, как и при отсутствии полиэтилена. При содержании полиэтилена в смеси, превышающем 60% его, кристаллы при растяжении образцов ориентируются обычным образом, а полиизобутилен вообще не кристал-

лизуется, несмотря на значительную величину удлинения (500—600%) образцов.

Полученная на вальцах смесь полиэтилена с полиизобутиленом обладает интересной особенностью, она становится молочномутной при нагревании примерно до 110—120° С и делается более прозрачной всякий раз при охлаждении. Такое помутнение свидетельствует о микронеоднородности этой смеси при температурах, больших температуры плавления полиэтилена.

Можно представить себе три причины возникновения такой микронеоднородности смеси.

1. Неполное перемешивание на вальцах вследствие большой вязкости полимеров.

2. Кристаллизация полиэтилена в первоначально однородной смеси при первом ее охлаждении. При этом области, занятые целиком полиэтиленом, ниже его температуры плавления могут сохраниться в смеси, вследствие большой вязкости системы, и выше этой температуры.

3. Полиэтилен и полиизобутилен не образуют однородной смеси, не совмещаются полностью при температурах, бóльших температуры плавления полиэтилена.

Первые две возможные причины будут, очевидно, устранены, если приготовить смесь выпариванием совместного раствора компонентов при $T > T_{\text{пл}}$ полиэтилена. Был поставлен следующий опыт: полиизобутилен и полиэтилен в отношении 1 : 1 растворялись в ксилоле (полиэтилен растворялся при нагреве до 70° С), концентрация раствора (суммарная) составляла 1%. Раствор при $T > 70°$ С оставался прозрачным, при меньших температурах из него выпадали хлопья полиэтилена. Колба с раствором погружалась в глицериновую баню, в которой поддерживалась температура 130—135° С, т. е. заведомо большая, чем температура плавления полиэтилена. Из колбы откачивался воздух, и ксилол быстро испарялся из раствора. Раствор оставался прозрачным вплоть до полного (на-глаз) удаления растворителя, после чего смесь становилась мутной. Смесь оставалась мутной и при повышении температуры до + 145° С. При охлаждении смеси примерно до + 112° С она становилась заметно более прозрачной.

Описанный опыт однозначно свидетельствует о том, что полиэтилен и полиизобутилен не совмещаются с образованием полностью однородной смеси и при температурах, больших температуры плавления полиэтилена. С ксилолом эти два полимера, повидимому, дают систему, не расслаивающуюся вплоть до высоких концентраций при $T > T_{\text{пл}}$ полиэтилена, а как только ксилол удален, оставшиеся два компонента самопроизвольно разделяются, давая неоднородную смесь.

Отметим, что размеры микронеоднородностей, обуславливающих рассеяние видимого света смесью, могут быть меньше длины молекулярных цепей полимера, поэтому возможно, что в данном случае самопроизвольно идущее расслоение смеси не выходит за пределы одной молекулы. При этом размеры областей, целиком занятых звеньями молекул одного сорта, могут достигать сотен ангстрем.

С м е с ь г у т т а п е р ч а — к а у ч у к. Нерастянутые пленки дают электронограмму, содержащую 8 резких колец, неравномерно зачерненных по окружности (рис. 6). Взаимное расположение и соотношение интенсивностей колец не отличаются от наблюдающихся на электронограммах чистой гуттаперчи. Межплоскостные расстояния, определенные по этим кольцам, также совпадают с расстояниями, определенными для чистой гуттаперчи (табл. 6).

В пленках чистой гуттаперчи, полученных испарением раствора на поверхности воды, наблюдается преимущественная ориентация кристаллов осью c перпендикулярно плоскости пленки. Электронограммы нерастянутых пленок смеси содержат только кольца с индексами $hk0$; следо-

вательно, и в пленках смеси (нерастянутых) наблюдается ориентация кристаллов гуттаперчи осью *c* перпендикулярно плоскости пленки.

Растянутые пленки смеси гуттаперча — каучук, подобно смеси полиэтилен — полиизобутилен, дают диффракционные картины, существенно различающиеся в зависимости от соотношения компонент в смеси. Как и в том случае, можно выделить три варианта состава, дающие картины разного типа.

Таблица 6

Смесь гуттаперча — каучук, нерастянутая*. Величины *d* средние из двух вариантов смеси: с 10% и с 60% гуттаперчи. Расхождение в значениях *d* для разных составов смеси не превышает 0,3%

Гуттаперча (кольца)			
в смеси		чистая	
интенсивность	Å	интенсивность	Å
о. сл.	4,93	о. сл.	4,93
с.	4,73	о. с.	4,73
с.	3,92	о. с.	3,91
сл.	2,97	ср.	2,96
ср.	2,77	с.	2,77
ср.	2,38	ср.	2,38
ср.	1,96	ср.	1,96
с.	1,92	с.	1,92

* Каучук в нерастянутой смеси аморфен и дает только диффузные кольца.

1. Гуттаперча — каучук (1 : 9). Электронограмма растянутых на 900% пленок состоит из диффракционных картин, свойственных нерастянутой гуттаперче и растянутому качуку (рис. 7). Межплоскостные расстояния для кристаллов каучука и гуттаперчи не отличаются от определенных для каждого из них по отдельности (табл. 7). Интересно отметить, что кольца на этих электронограммах, в отличие от электронограмм нерастянутой чистой гуттаперчи и смеси ее с каучуком, равномерно зачернены по окружности. Повидимому, напряжение, существующее в растянутых пленках смеси, разрушает крупные агрегаты кристаллов гуттаперчи, обуславливающие неравномерную зачерненность колец, в случае нерастянутых пленок.

2. Гуттаперча — каучук (4 : 6). Смесь дает до 500% относительных удлинений. На электронограмме оба компонента дают картину диффракции от одноосно текстурированного поликристалла (рис. 8). У гуттаперчи два наиболее интенсивных рефлекса (120) и (200) наложены на резкие

Таблица 7

Смесь гуттаперча — каучук (1 : 9), растянутая

hkl	Гуттаперча (кольца)				*hkl*	Каучук (пятна)			
	в смеси		чистая			в смеси		чистый	
	интенсивность	Å	интенсивность	Å		интенсивность	Å	интенсивность	Å
120	с.	4,73	о. с.	4,72	200	о. с.	6,23	ср.	6,27
200	с.	3,92	о. с.	3,91	020	о. о. сл.	—	ср.	4,49
140	о. сл.	2,77	с.	2,77	120	ср.	4,22	с.	4,24
050	о. сл.	2,38	ср.	2,38	400	ср.	3,12	о. сл.	3,11
002					201	о. с.	4,99	ср.	4,99
					121	о. о. сл.	—	ср.	3,76
					002	с.	4,12	о. с.	4,12
					012	о. о. сл.	—	ср.	3,73
					202	с.	3,45	о. сл.	3,44
					022	о. о. сл.	—	ср.	3,04
					512	ср.	2,08	о. сл.	2,09
					312				
					004	с.	2,05	с.	2,05

кольца, остальные экваториальные рефлексы совмещены с тонкими дугами, выступающими за края пятна, подобно тому как это наблюдалось для слабо растянутых пленок чистых кристаллических полимеров гуттаперчи и полиэтилена [1].

Межплоскостные расстояния для кристаллов компонентов смеси и в этом случае совпадают с определенными для каждого из них в отдельности (табл. 8).

Таблица 8

Смесь гуттаперча — каучук (4:6), растянутая

hkl	Гуттаперча (пятна)				*hkl*	Каучук (пятна)			
	в смеси		чистая			в смеси		чистый	
	интенсивность	Å	интенсивность	Å		интенсивность	Å	интенсивность	Å
120	о. с.	4,74	о. с.	4,70	200	ср.	6,29	ср.	6,27
200	о. с.	3,92	о. с.	3,89	120	сл.	4,27	с.	4,24
040	ср.	2,97	с.	2,96	201	ср.	4,99	ср.	5,00
140	с.	2,78	с.	2,76	121	о. сл.	3,74	ср.	3,76
160	ср.	1,92	ср.	1,91	002	с.	4,09	о. с.	4,11
011	ср.	4,42	с.	4,41	202	о. сл.	4,43	о. сл.	4,44
211	ср.	2,93	ср.	2,92	004	ср.	2,04	с	2,05
002	с.	2,39	о. с.	2,38					

3. При увеличении содержания гуттаперчи в смеси интенсивность рефлексов каучука падает, а гуттаперчи растет. Уже для смеси гуттаперча — каучук (1 : 1) из рефлексов каучука едва заметны только интенсивные (002) и (004), а картина гуттаперчи ничем не отличается от электронограмм чистой гуттаперчи (рис. 9).

Обсуждение результатов

Во всех рассмотренных нами смесях компоненты их кристаллизуются независимо друг от друга. Кристаллы, возникающие в смесях, не отличаются по своей структуре от кристаллов чистых полимеров.

В смеси полиизобутилен — каучук раздельная кристаллизация компонентов происходит одновременно при растяжении пленки смеси. Возможны два механизма такой кристаллизации.

1. В нерастянутых пленках молекулы компонентов образуют полностью гомогенную смесь, т. е. каждая молекулярная цепь на любом ее участке с равной вероятностью окружена молекулярными цепями обоих сортов. При растяжении пленок в процессе кристаллизации происходит разделение молекул компонентов, так что образуются области значительных размеров (порядка 10^{-6} см), заполненные звеньями молекул одного сорта.

2. В нерастянутых пленках молекулы компонентов не образуют гомогенной смеси, в ней имеются объемы, целиком заполненные звеньями молекул одного сорта. В этих областях и происходит кристаллизация каждого из компонентов. Размер областей должен быть не меньше 10^{-6} см.

Электронографические данные не позволяют сделать выбор между этими двумя механизмами. Не представляется пока возможным сделать это и на основании каких-либо других данных или теоретических соображений. Однако, учитывая известный факт ограниченной гибкости молекул полимеров и, следовательно, ограниченной подвижности их звеньев, можно считать более вероятным второй механизм — неполное совмещение компонентов в исходной, аморфной смеси.

Известно, что смесь полиизобутилена с натуральным каучуком хорошо перемешивается на вальцах и дает однородные по своему виду пленки, не обнаруживая видимых признаков расслоения. Это, однако, не противоречит возможному расслоению в микрообластях, так как размер этих областей, оставаясь больше 10^{-6} см, может быть меньше длины молекул, и расслоившаяся таким образом смесь будет сохранять связность благодаря хаотически переплетенным между собой молекулярным цепям компонентов.

В смесях полэтилен — полиизобутилен и гуттаперча — каучук один компонент кристалличен уже в нерастянутых пленках, а второй кристаллизуется только при растяжении. В этом случае также на структуре кристаллов одного компонента не сказывается присутствие в смеси второго. Остается неясным и в данном случае, начинается ли кристаллизация в первоначально полностью гомогенной смеси (при определенной для данного кристаллического полимера концентрации раствора) или еще до кристаллизации в растворе смеси возникают области расслоения, в которых затем и идет кристаллизация. Обращает на себя внимание факт несовмещения расплавленного полиэтилена с полиизобутиленом, установленный описанным выше прямым опытом. Известно, что низкомолекулярные гомологи этих полимеров, *n*-октан и изооактан, например, смешиваются между собой в любых отношениях, и следовало ожидать, казалось бы, аналогичного поведения и полиэтилена с полиизобутиленом, отличающихся от них только длиной молекулярной цепи. Повидимому, именно увеличение молекулярного веса и появление связанной с этим гибкости молекул, качественно изменяющей многие свойства этих веществ, делает их полное совмещение невозможным.

Расслоение, возникающее в этой смеси, носит необычайный характер, оно не проявляется видимыми признаками, с которыми принято связывать представление о несовмещающихся полимерах. Остается невыясненным, что представляет собой термодинамически такая микрорасслаивающаяся смесь. Возможно, что равновесию соответствует полное разделение компонентов, и только замедленная вследствие большой длины молекул кинетика процесса разделения не дает возможности пронаблюдать этот процесс идущим до конца. Возможно, однако, что минимуму свободной энергии соответствует именно частичное разделение молекулярных цепей описанного типа.

Независимая кристаллизация полимеров в смеси объясняет все особенности ориентации кристаллов в смесях полиэтилен — полиизобутилен и гуттаперча — натуральный каучук. При малом содержании кристаллического компонента в смеси (10%) его кристаллы находятся там в виде отдельных включений, не образуя сплошной сетки. При растяжении такой смеси каучук или полиизобутилен кристаллизуются, принимая на себя все приложенное извне напряжение. В гуттаперче или полиэтилене не заметно при этом признаков ориентации.

Повидимому, расположение кристаллов в отдельных включениях полиэтилена и форма последних таковы, что ориентация кристаллов растяжением возможна только при разрушении данного кристаллического блока. Для такого разрушения недостаточно напряжения, передаваемого через полиизобутилен, и только в отдельных случаях удавалось замечать на электронограммах слабые признаки текстурирования колец полиэтилена и гуттаперчи.

При больших содержаниях кристаллического полимера (40%) он образует сплошную сетку в смеси. Напряжение, приложенное к образцу, ориентирует имеющиеся там кристаллы и вызывает также кристаллизацию первоначально аморфного компонента.

Удлинение каждого компонента из-за неоднородности смеси не достигает предельной величины, характерной для него в чистом виде. Поэтому электронограммы пленок этих смесей содержат очень слабые рефлексы кри-

сталлического полиизобутилена, а картина полиэтилена аналогична получающейся от слабо растянутых пленок чистого полиэтилена.

При содержании кристаллического полимера в смеси, большем 50%, общее удлинение образца становится меньше, аморфный полимер при этом совсем не кристаллизуется, а истинное удлинение кристаллического увеличивается и его деформация протекает почти так же, как и при отсутствии аморфного.

Таким образом, в смесях полиэтилен — полиизобутилен и гуттаперча — каучук при малых содержаниях кристаллического компонента он играет роль наполнителя, и сам в деформации не участвует. Начиная примерно с 40—50% кристаллического компонента в смеси, его деформация определяет деформацию всего образца.

В заключение выражаем свою признательность проф. В. А. Каргину за общее руководство настоящей работой и проф. Г. Л. Слонимскому за ряд ценных указаний, а также Т. А. Корецкой за помощь при получении электронограмм.

ВЫВОДЫ

1. В пленках смесей полиизобутилен — натуральный каучук, полиэтилен — полиизобутилен и гуттаперча — натуральный каучук, полученных описанным выше способом, компоненты кристаллизуются независимо друг от друга. Кристаллы полимеров в смесях имеют ту же решетку, что и в чистом виде.

2. Полиэтилен и полиизобутилен не совмещаются полностью даже выше температуры плавления полиэтилена, когда оба компонента аморфны. Повидимому, и в двух других смесях имеются расслоения уже в аморфном состоянии.

Таким образом, рассмотренные полимеры, которые считаются в технологии совмещающимися, дают смеси с микронеоднородной структурой типа эмульсии.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
20.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов и В. А. Каргин, Журн. физ. химии, 27, 572, 1953.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ РАСТВОРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЕЙ Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Be^{++}, Ag^{+}

А. Ф. Капустинский, Б. М. Якушевский и С. И. Дракин

В то время как теплоемкости твердых тел, особенно при низких температурах, изучены достаточно подробно, для растворов имеется лишь ограниченное число исследований. Поэтому в настоящей работе мы поставили своей задачей пополнение экспериментального материала в данной области, что является необходимым для дальнейшего развития теории теплоемкости ионных растворов [1].

Теплоемкости растворов электролитов удобно изучать, пользуясь методом термодинамики парциальных молярных величин. Тогда теплоемкость раствора разбивается на две составляющие, одна из которых характеризует теплоемкость растворителя, а другая — теплоемкость растворенного вещества.

В области разбавленных растворов теплоемкостные свойства, так же как и другие термодинамические характеристики электролитов, более доступны теоретическому анализу. Однако исследование разбавленных растворов электролитов, предпринятое с целью получения парциальных молярных величин, требует высокой точности измерений удельной теплоемкости растворов, поскольку ошибки в определении последней сказываются на величинах кажущейся теплоемкости соли тем больше, чем меньше концентрация раствора.

Применение обычной калориметрической методики с изотермической оболочкой и термометром Бекмана, как правило, не позволяет достигнуть точности, превышающей несколько десятых процента, что для исследования теплоемкостей растворов с точки зрения парциальных молярных величин является недостаточным. В литературе имеются работы [2, 3], в которых удельная теплоемкость растворов измерялась с точностью до 0,01%, однако применяемые там установки отличаются большой сложностью.

Поэтому мы поставили своей целью построить калориметр, по точности находящийся посредине между обычным калориметром и упомянутыми калориметрами высокой точности. Такой калориметр должен отличаться простотой и давать величины кажущейся теплоемкости соли, достаточно надежные для того, чтобы из области умеренных концентраций производить экстраполяцию до бесконечного разбавления.

Описание калориметра

Устройство сконструированного нами калориметра изображено на рис. 1. В качестве калориметрического сосуда был применен посеребренный сосуд Дьюара емкостью около 1, 5 л, который герметически закрывался крышкой из пластмассы, плотно прижимавшейся болтами к фланцу с резиновой прокладкой. В калориметр были помещены стеклянная мешалка, нагреватель и термометр Бекмана со шкалой на 1° и делениями на 0,002°. Нагреватель представлял собой спираль из константановой проволоки диаметром 0,5 мм, помещенную в стеклянную трубку (диаметр 7 мм), заполненную трансформаторным маслом в качестве теплоносителя. Толщина стенок трубки

составляла 0,5 мм, что обеспечивало хороший теплообмен. Сопротивление нагревателя было равно 4,2058 Ω. Из той же проволоки было изготовлено стандартное сопротивление величиной 0,5108 Ω, которое включалось в цепь последовательно с нагревателем. Стандартное сопротивление находилось в стеклянной тонкой пробирке, заполненной трансформаторным маслом, которая была помещана в термостате. Оба указанных сопротивления были измерены посредством сравнения с эталоном сопротивления на 1 Ω.

Калориметр был полностью погружен в термостат емкостью 60 л с постоянством температуры ±0,0002°, что контролировалось вторым термометром Бекмана с делениями на 0,002°. Такое постоянство температуры достигалось при помощи толуолового терморегулятора большого объема (около 100 см³) с резервуаром зигзагообразной формы, соединенного с системой электронного и электромагнитного реле, а также особой схемы включения нагревателя, изображенной на рис. 2. При выключении прерывателя электромагнитного реле, происходящего в результате замыкания контакта в терморегуляторе, питание током нагревателя термостата не прекращалось, а продолжалось, с той лишь разницей, что ток проходил через реостат R_2, в то время как в замкнутом положении прерывателя ток шел, минуя это сопротивление. Если подобрать величины сопротивлений R_1 и R_2 таким образом, чтобы при размыкании прерывателя подвод тепла к термостату был немного меньше, чем потери в окружающую среду, а при замкнутом прерывателе лишь незначительно превосходил их, то инерция терморегулятора не играет уже существенной роли, что приводит к очень хорошему постоянству температуры.

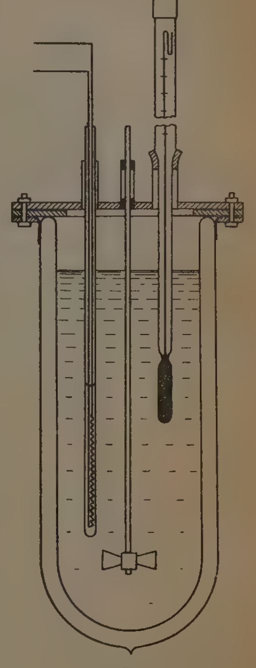


Рис. 1. Устройство калориметра

В качестве источника постоянного тока для питания нагревателя в калориметре служила двенадцативольтовая батарея аккумуляторов, емкостью 270 амперчасов.

Калориметрический опыт производился адиабатическим методом.

Перед началом опыта ток пропускался через балластное сопротивление, равное сопротивлению нагревателя, пока падение напряжения на включенном последовательно стандартном сопротивлении не становилось постоянным.

В начальном периоде опыта температура калориметра оставалась строго постоянной. Вследствие выделения тепла при трении мешалки калориметра о жидкость «равновесная» температура калориметра превышала температуру термостата на 0,1—0,2°. Постоянство температуры в начальном периоде наблюдалось не менее 15 мин. Отсчет показаний термометра производился путем наблюдения его шкалы в зрительную трубу; при этом запись велась с точностью до 0,0002° С. Отсчеты производились каждые 30 сек. по сигналам зуммера, включаемого при помощи моторчика Уоррена.

По достижении теплового равновесия и постоянства силы тока, при помощи многоточечного переключателя включался ток в цепь нагревателя калориметра, и одновременно начиналось нагревание термостата (терморегулятор термостата предварительно выключался). Сила тока, проходящего через нагреватель калориметра, определялась посредством измерения падения напряжения на включенном последовательно с нагревателем стандартном сопротивлении. Измерения производились с точностью до 0,0001 V потенциометром П-4. Время пропускания тока измерялось секундомером, проверенным по сигналам точного времени, который автоматически включался вместе с током при помощи электромагнитного устройства, описанного в руководстве М. М. Попова [4]. Время пропускания тока обычно составляло 5—6 мин.

Нагрев термостата регулировался реостатом таким образом, чтобы разница показаний термометров в калориметре и в термостате во все время опыта была равна «равновесной» разнице температур. Таким способом достигалось равенство подъема температуры в калориметре и в термостате с точностью до 0,01°, что вследствие очень малой константы охлаждения калориметра (0,00045) практически устраняет теплообмен и сводит к нулю поправку на радиацию.

Для того чтобы избежать влияния термометрических ошибок на расчет кажущейся теплоемкости, подъем температуры во всех опытах был одинаковый — 0,9±0,05°. Тогда вследствие того, что кажущаяся теплоемкость является разностью теплоемкостей воды и раствора, термометрические ошибки в определении этих величин, будучи одинаковыми, взаимно компенсируют друг друга.

Параллельные измерения теплоемкости воды и растворов, производимые при помощи данной установки, не различались между собой более чем на ± 0,4 кал., что, при массе раствора около 1300 г, составляет ± 0,03% от величины общей теплоемкости.

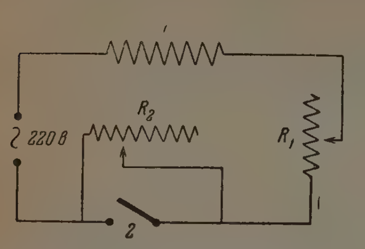


Рис. 2. Схема включения термостата. 1 — нагреватель термостата; 2 — прерыватель электромагнитного реле

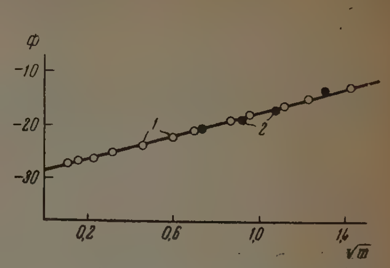


Рис. 3. Кажущаяся теплоемкость KCl: в растворе. 1 — данные Рендалла и Россини; 2 — наши данные

Основной проверкой работы установки явились измерения теплоемкости растворов хлористого калия различных концентраций. Полученные значения кажущейся молярной теплоемкости Φ_c сравнены с данными Рендалла и Россини [2] в табл. 1 и на графике рис. 3. Величины Φ_c, соответствующие нашим концентрациям, были получены интерполяцией указанных литературных данных. Совпадение результатов можно считать очень хорошим.

Таблица 1

Теплоемкости растворов KCl

Концентрация			Удельная теплоемкость		Кажущаяся теплоемкость $\Phi_c \frac{кал}{моль \cdot град}$	Φ_c литерат. интерполированн. $\frac{кал}{моль \cdot град}$
%	m	$\sqrt{m}$	данные опытов	среднее		
3,76 3,76	0,5237 0,5237	0,72 0,72	0,9499 0,9497	0,9498	—21,2	—21,2
5,92 5,92	0,8446 0,8446	0,92 0,92	0,9235 0,9239	0,9237	—19,2	—19,0
7,97 7,97	1,1619 1,1619	1,08 1,08	0,8994 0,9000	0,8997	—17,3	—17,1
11,31 11,31	1,7098 1,7098	1,31 1,31	0,8634 0,8635	0,8635	—14,3	—14,6

Исследование теплоемкостей растворов

При помощи описанной установки нами были исследованы теплоемкости растворов $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $BeSO_4$ и $AgNO_3$ разных концентраций. Выбор данных солей был обусловлен стремлением изучить зависимость теплоемкости ионов в растворе от заряда и радиуса.

Теплоемкости ионов Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Be^{++} и Ag^{+} до сих пор не определены, и поэтому изучение теплоемкостей указанных солей представляет интерес с точки зрения заполнения существующего в литературе пробела.

Ионы Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++} обладают одинаковым зарядом и близкими радиусами, поэтому, если теплоемкость ионов определяется только зарядом и радиусом, то величины $\overline{C}^{\circ}_{p_2}$ для этих ионов должны быть весьма близкими.

Растворы солей готовились непосредственно в калориметре прибавлением нужного количества вещества. При этом из калориметра каждый раз отнималось некоторое количество раствора, так что объем калориметрической жидкости был всегда одинаковым.

В качестве исходных веществ для приготовления растворов были применены препараты $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (чистый для анализа), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (чистый) и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (чистый), которые дополнительно очищались перекристаллизацией. После очистки кристаллогидраты, для того чтобы их состав соответствовал формуле, выдерживались в течение нескольких дней в эксикаторе над раствором H_2SO_4 с упругостью паров, соответствующей упругости паров данного гидрата. Кристаллогидрат $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ готовился растворением чистой окиси бериллия в химически чистой серной кислоте и очищался перекристаллизацией. Реактивное азотнокислое серебро очистке не подвергалось.

Таблица 2

Теплоемкости растворов $CoCl_2$

Концентрация			Удельная теплоемкость		$\overline{C}_{p_2}$ $\frac{кал}{моль \cdot град}$	Φ_c $\frac{кал.}{моль \cdot град}$
%	m	$\sqrt{m}$	данные опытов	среднее		
4,09 4,09	0,3236 0,3236	0,57 0,57	0,9423 0,9426	0,9425	—40,7	—49,1
7,55 7,55	0,6290 0,6290	0,79 0,79	0,8972 0,8973	0,8975	—30,7	—43,2
9,82 9,82	0,8385 0,8385	0,92 0,92	0,8703 0,8700	0,8701	—24,9	—39,8
13,09 13,09	1,1601 1,1601	1,08 1,08	0,8333 0,8330	0,8331	—17,5	—33,9
16,16 16,16	1,4497 1,4497	1,20 1,20	0,8020 0,8023	0,8021	—12,1	—31,0
17,77 17,77	1,7794 1,7794	1,33 1,33	0,7713 0,7714	0,7713	— 6,3	—27,2
22,63 22,63	2,2350 2,2350	1,50 1,50	0,7388 0,7384	0,7386	1,5	—20,2

$$\overline{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ} = -66,5 \frac{кал}{моль \cdot град}; \quad \Phi_c = -66,5 + 30,2 \sqrt{m} \frac{кал}{моль \cdot град.}$$

Результаты измерений теплоемкости растворов указанных солей представлены в табл. 2—6. На графиках рис. 4, 5 показана зависимость кажущейся молярной теплоемкости от квадратного корня из моляльной концентрации (рис. 4, 5). На графиках производилась экстраполяция до бесконечного разбавления. Под таблицами помещены найденные величины $\overline{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ}$ для соответствующих солей. Мы считаем, что погрешность определения $\overline{C}^{\circ}_{p_2}$ составляет не более $\pm$ 2 кал/моль·град.

Таблица 3

Теплоемкости растворов $NiCl_2$

Концентрация %	Концентрация m	Концентрация $\sqrt{m}$	Удельная теплоемкость, данные опытов	Удельная теплоемкость, среднее	$\bar{C}_{p_2}$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}$	Φ_c $\frac{\text{кал.}}{\text{моль·град}}$
4,36 4,36	0,3520 0,3520	0,59 0,59	0,9372 0,9371	0,9371	—44,8	—51,4
6,54 6,54	0,5400 0,5400	0,73 0,73	0,9088 0,9084	0,9086	—40,2	—47,8
8,89 8,89	0,7527 0,7527	0,87 0,87	0,8783 0,8787	0,8785	—35,8	—44,9
13,38 13,38	1,1922 1,1922	1,09 1,09	0,8223 0,8218	0,8220	—28,5	—41,1
17,36 17,36	1,6213 1,6213	1,27 1,27	0,7751 0,7754	0,7752	—22,7	—36,9
20,90 20,90	2,0380 2,0380	1,43 1,43	0,7372 0,7368	0,7370	—17,5	—32,5

$$\bar{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ} = -63{,}8\ \frac{\text{кал}}{\text{моль·град.}}\ ;\quad \Phi_c = -63{,}8 + 21{,}5\sqrt{m}\ \frac{\text{кал}}{\text{моль·град.}}$$

Таблица 4

Теплоемкости растворов $CuSO_4$

Концентрация %	Концентрация m	Концентрация $\sqrt{m}$	Удельная теплоемкость, данные опытов	Удельная теплоемкость, среднее	$\bar{C}_{p_2}$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль·град}}$	Φ_c $\frac{\text{кал.}}{\text{моль·град}}$
3,91 3,91	0,2551 0,2551	0,51 0,51	0,9515 0,9510	0,9512	—15,5	—31,8
6,75 6,75	0,4533 0,4533	0,67 0,67	0,9213 0,9208	0,9211	0,2	—22,8
8,27 8,27	0,5649 0,5649	0,75 0,75	0,9070 0,9074	0,9072	8,2	—16,0
10,36 10,36	0,7238 0,7238	0,85 0,85	0,8882 0,8880	0,8881	18,0	—10,1
12,34 12,34	0,8823 0,8823	0,94 0,94	0,8716 0,8719	0,8718	27,0	— 3,9

$$\bar{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ} = -66{,}0\ \frac{\text{кал}}{\text{моль·град.}}\ ;\quad \Phi_c = -66{,}0 + 66{,}6\sqrt{m}\ \frac{\text{кал}}{\text{моль·град.}}$$

Как видно из графиков, для всех исследованных солей хорошо соблюдается предсказываемая для разбавленных растворов теорией Дебая — Гюккеля линейная зависимость кажущейся теплоемкости от квадратного

Таблица 5

Теплоемкости растворов $BeSO_4$

Концентрация			Удельная теплоемкость		$\bar{C}_{p_2}$ кал/моль. град	Φ_c кал/моль. град.
%	m	$\sqrt{m}$	данные опытов	среднее		
5,30 5,30	0,5330 0,5330	0,73 0,73	0,9318 0,9322	0,9320	—13,8	—25,9
7,54 7,54	0,7960 0,7960	0,89 0,89	0,9073 0,9068	0,9070	— 6,3	—19,0
10,76 10,76	1,1470 1,1470	1,07 1,07	0,8763 0,8759	0,8761	2,2	—14,2
13,57 13,57	1,4939 1,4939	1,22 1,22	0,8492 0,8490	0,8491	9,3	—10,4
16,18 16,18	1,8375 1,8375	1,36 1,36	0,8296 0,8302	0,8299	15,8	— 4,2
18,89 18,89	2,2160 2,2160	1,49 1,49	0,8070 0,8075	0,8072	22,0	— 1,3

$\bar{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ} = -48{,}0$ кал/моль. град.; $\Phi_c = -48{,}0+31{,}3\sqrt{m}$ кал/моль·град.

Таблица 6

Теплоемкости растворов $AgNO_3$

Концентрация			Удельная теплоемкость		$\bar{C}_{p_2}$ кал/моль. град.	Φ_c кал/моль. град.
%	m	$\sqrt{m}$	данные опытов	среднее		
4,57 4,57	0,2820 0,2820	0,53 0,53	0,9508 0,9510	0,9509	— 1,0	—5,7
8,63 8,63	0,5562 0,5562	0,72 0,72	0,9102 0,9098	0,9100	4,8	—1,8
12,49 12,49	0,8402 0,8402	0,92 0,92	0,8739 0,8744	0,8741	9,2	1,1
16,03 16,03	1,1238 1,1238	1,06 1,06	0,8412 0,8414	0,8413	12,8	3,5
19,36 19,36	1,4133 1,4133	1,19 1,19	0,8109 0,8112	0,8110	16,3	5,5
23,45 23,45	1,8028 1,8028	1,34 1,34	0,7761 0,7757	0,7759	20,2	8,7

$\bar{C}^{\circ}_{p_2} = \Phi^{\circ} = -14{,}8$ кал/моль. град; $\Phi_c = -14{,}8+17{,}4\sqrt{m}$ кал/моль·град.

корня из моляльной. концентрации. Под таблицами приведены полученные из графиков уравнения, выражающие эту взаимосвязь. Согласно

теории Дебая — Гюккеля, коэффициент наклона прямой, выражающей зависимость $\overline{C}^{\circ}_{p_2}$ от $\sqrt{m}$, равен

$$2{,}14\left(\sum \nu_i z_i^2\right)^{3/2},$$

где ν_i — число ионов, z_i — валентность ионов.

Подставляя в эту формулу числовые значения, мы находим, что коэффициент наклона должен равняться 48 для электролитов с двухвалентными анионами и катионами. Найденные нами коэффициенты наклона для

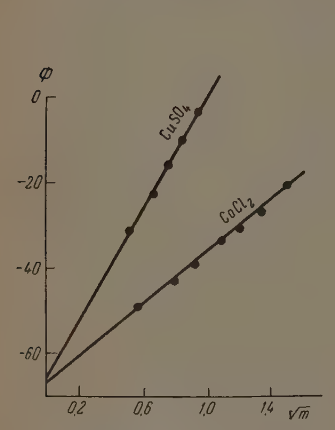


Рис. 4. Кажущиеся теплоемкости $CoCl_2$ и $CuSO_4$ в растворе

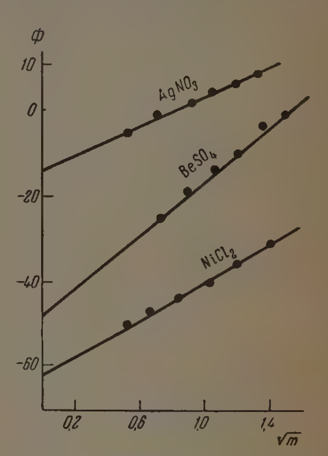


Рис. 5. Кажущиеся теплоемкости $AgNO_3$, $BeSO_4$ и $NiCl_2$ в растворе

$CuSO_4$ и $BeSO_4$ равны соответственно 100 и 47. Как видно, расхождение для $CuSO_4$ очень велико. Аналогичное отличие найденных экспериментально коэффициентов наклона прямых от вычисленных теоретически наблюдается и для других изученных солей.

Теплоемкости солей $CoCl_2$ и $NiCl_2$ при бесконечном разведении являются весьма близкими. Это говорит в пользу сделанного предположения о том, что теплоемкость иона в растворе определяется в основном его электростатической характеристикой. В то же время Φ° для $BeSO_4$ является более положительным, чем в случае $CuSO_4$. Поскольку обе соли имеют одинаковый анион, то разница кажущихся теплоемкостей характеризует различие свойств катионов. Ион Be^{++} обладает кристаллохимическим радиусом 0,34 Å, в то время как радиус иона Cu^{++} составляет 0,79 Å; отсюда следует, что при одинаковой величине заряда теплоемкость иона в растворе становится более положительной с уменьшением его радиуса, что соответствует отмеченной ранее последовательности [1].

Выводы

1. Сконструирован адиабатический калориметр для измерения теплоемкостей растворов, дающий возможность определять теплоемкость раствора с точностью ± 0,03%.

2. Экспериментально исследована теплоемкость растворов $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $BeSO_4$ и $AgNO_3$ в интервале концентраций от 0,5 до 2 молей соли на 1000 г воды. Подтверждено существование линейной зависимости кажущихся молярных теплоемкостей от квадратного корня из моляльной

концентрации. Произведена экстраполяция данных до бесконечного разбавления и найдены значения $\overline{C}^{\circ}_{p_2}$ для указанных солей.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила 25.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
2. M. Randall, F. Rossini, Journ. Amer. Chem. Soc., 51, 323, 1929.
3. M. Randall, M. Taylor, Journ. Phys. Chem., 45, 959, 1941.
4. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, ОНТИ, М.—Л. 1934.

ДИСКУССИЯ

ЕЩЕ РАЗ О РАСЧЕТЕ СКОРОСТЕЙ ГАЗОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОТОКЕ

Г. М. Панченков

Ответом на мою [1] критику работ М. Ф. Нагиева [2] и Д. И. Орочко [3] явилась статья Д. И. Орочко [4].

Несмотря на большой объем этой статьи, Д. И. Орочко ничего не смог возразить на мои критические замечания, изложенные в работе [1]. Д. И. Орочко совершенно правильно замечает, что «практические задачи, стоящие перед химиками, могут быть успешно разрешены лишь при правильном понимании закономерностей процессов и различных осложнений, возникающих в промышленных условиях». Но вот это-то правильное понимание кинетических закономерностей и отсутствует как в работах Д. И. Орочко [3], так и в работах М. Ф. Нагиева [2].

Действительно, как уже было показано мной [1], и М. Ф. Нагиев, и Д. И. Орочко неправильно определяют, что такое скорость химической раекции, и вследствие этого получают неверные кинетические уравнения для химических процессов в потоке. При этом я имею в виду расчеты гомогенных газовых процессов, так как только из последней статьи Д. И. Орочко я с удивлением узнал, что вывод уравнений для гетерогенных реакций Д. И Орочко приписывает себе и М. Ф. Нагиеву, хотя в научной печати оригинальных работ указанных авторов по этому вопросу до сего времени не было, а те уравнения, которыми они пользовались, выведены другими авторами.

Д. И. Орочко, как и М. Ф. Нагиев, принимают неверное определение скорости химической реакции, как полной производной от концентрации по времени. Единственным обоснованием правильности такого утверждения как Д. И. Орочко, так и М. Ф. Нагиев видят в ссылках на учебники по физической химии. Но они при этом забывают указать, что в этих учебниках рассматриваются процессы при постоянном объеме, когда частная производная от концентрации по времени при постоянном объеме становится равной полной производной.

Правильным определением скорости реакции является следующее: скоростью химической реакции называется изменение количества одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице объема. В моих статьях [1], [5], в связи с указанной путаницей, был рассмотрен вопрос о правильном определении понятия скорости реакции и было дано молекулярно-кинетическое обоснование указанному выше единственно правильному определению этого понятия. Из этого определения получаются совсем иного типа уравнения скоростей химических реакций, нежели это получают Д. И. Орочко и М. Ф. Нагиев.

Несмотря на то что Д. И. Орочко и М. Ф. Нагиев пользуются определением скорости реакции как полной производной от концентрации по времени, они, как уже сказано, не могут обосновать правильность своей точки зрения и вследствие этого рекомендуют вопрос об определении понятия скорости химической реакции решать экспериментальным путем, постановкой в ближайшем будущем специальных опытов, т. е. рекомендуют вернуться к 60-м годам прошлого века, когда Н. Н. Бекетов открыл закон действующих масс.

Д. И. Орочко, как видно из его статьи, не понимает и смысла моих работ, посвященных исследованию кинетики химических реакций в потоке. Мной в работах [1] и [5] по кинетике химических реакций в потоке преследовалась цель: дать общий метод решения задачи, пригодный как для случая гомогенных, так и для случая гетерогенных реакций. В указанных статьях и было дано такое решение, причем решение при помощи методов гидродинамики, которое является наиболее строгим и позволяет решать задачи как для стационарных, так и для нестационарных процессов, было дано в статье [1]. Полученные общие уравнения позволяют решать задачи расчета скоростей как гомогенных реакций любых порядков и любой сложности (необратимых, обратимых, параллельных, последовательных, автокаталитических, цепных и др.), так и гетерогенных. Различные примеры были приведены как в статьях [1], [5], так и в [6]. Имея общие уравнения, хорошо теоретически обоснованные, нетрудно получить решения большого числа частных случаев, так как обычно они сводятся к довольно простому типу дифференциальных уравнений. Частные случаи решения указанной задачи нестрогими и менее общими методами были даны для гомогенных реакций А. А. Вве-

денским [7] и для гетерогенной реакции первого порядка было получено в лаборатории Н. Д. Зелинского [8], алгебраическое преобразование которого в более простую форму было дано А. В. Фростом [9].

Что касается разногласий по кинетике гетерогенных реакций, которые усмотрел Д. И. Орочко, то их в действительности нет. В 1942 г. в лаборатории Н. Д. Зелинского [8] был получен один частный случай — уравнение кинетики гетерогенной реакции первого порядка, которое позже применялось А. В. Фростом. То, что это уравнение является частным случаем более общих уравнений, полученных мной, было указано в работе [5]. Никогда вопрос о каких бы то ни было противоречиях в форме уравнения гетерогенной реакции первого порядка не возникал. Однако противоречия могли бы возникнуть, если бы Д. И. Орочко был последовательным и, исходя из своего определения скорости химической реакции, попытался получить уравнение для гетерогенной реакции. В этом случае у него получились бы неверные уравнения, которыми, так же как и в случае уравнений для гомогенных реакций, выведенных им, пользоваться было бы нельзя. Д. И. Орочко не пытается вывести уравнение для гетерогенных реакций из своих представлений, а пользуется уравнением реакции первого порядка, полученным при помощи рассмотренного мной метода [1], [5]. В моих статьях показано, что уравнения для гетерогенных реакций можно получить одним общим приемом расчета кинетики реакций в потоке. Причем полученные уравнения для гетерогенных реакций подтверждены большим экспериментальным материалом [6], [9]. Это подтверждает и Д. И. Орочко в своей статье [4].

Д. И. Орочко приписывает мне и еще целый ряд вымышленных им погрешностей. Так, например, он пишет, что в кинетических уравнениях, предложенных мной, скорость реакции пропорциональна переменной dx/dl, что правильно, но дальше он почему-то считает, что так как эта величина не равна скорости, то это по непонятным причинам будто бы порочит уравнения, и рекомендует записывать уравнения так, как это делают Д. И. Орочко и М. Ф. Нагиев. Но запись уравнения является делом вкуса. Что же касается удобства расчетов реакционных устройств, то, как показывает опыт, пользоваться уравнениями так, как они записаны мной, весьма удобно. Дальше Д. И. Орочко обвиняет меня в том, что в уравнении гетерогенной реакции первого порядка оказывается большое число постоянных. Но дело в том, что и при записи, рекомендуемой Д. И. Орочко, их число от этого не убывает. Объединение многих констант вполне допустимо, но только при этом теряется их физический смысл (как, например, у констант α и β в записи уравнения скорости гетерогенной реакции первого порядка по А. В. Фросту). Но если такое объединение почему-либо при решении какой-либо частной задачи окажется удобным, то такое объединение сможет сделать любой инженер. Что касается смысла величины S_0, то он совершенно ясен, и вполне понятно, что константа скорости объединяется с этой величиной, так как поверхность катализатора обычно оказывается неизвестной. Перейти от величины S_0 — поверхности единицы длины слоя катализатора, к поверхности единицы объема катализатора S_0', если это нужно, легко, так как нетрудно сообразить, что $S_0 = \rho' S_0'$, где ρ' — площадь сечения реакционной трубки, заполненной катализатором.

Замечание, что в общих выводах статьи [1] мной не делается различия между кинетическими зависимостями для гомогенных и гетерогенных реакций, проводимых в потоке, также неверно. В общем выводе мной сказано, что «выведенные М. Ф. Нагиевым и Д. И. Орочко кинетические зависимости для реакций, протекающих с изменением объема в проточной системе, ошибочны». И это действительно так, так как уже сказано, оригинальными у этих авторов являются только уравнения для гомогенных реакций (а речь шла о работах именно этих авторов); что касается гетерогенных реакций, то они пользуются правильными уравнениями, выведенными другими авторами [1], [5], [8], [9].

Мне кажется, что вместо того чтобы придумывать несуществующие недостатки в моих работах, лучше было бы, если Д. И. Орочко попытался обосновать свою точку зрения на определение скорости реакции, а также разобрался, почему в его диссертации, изданной в виде монографии [3], в целом ряде равенств, как это показано в моей работе [1], левая сторона не равна правой.

Выводы

1. Критика Д. И. Орочко (следовательно, и М. Ф. Нагиевым) известных в советской литературе уравнений кинетики химических реакций в потоке несостоятельна, а потому и выводы статьи Д. И. Орочко не верны.

2. Кинетические уравнения, выведенные Д. И. Орочко и М. Ф. Нагиевым для гомогенных газовых реакций, протекающих с изменением объема в проточной системе, как основанные на неверном определении понятия скорости реакции, ошибочны.

Институт нефти
им. И. М. Губкина
Москва

Поступила
27.XII.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, **26**, 454, 1952.
2. М. Ф. Нагиев, Изв. АН Азерб. ССР, 8, 3, 1951; ДАН, **80**, 397, 1951.
3. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив, Гостоптехиздат, 1951.
4. Д. И. Орочко, Журн. физ. химии **27**, 285, 1953.
5. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, **22**, 209, 1948.
6. Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, **6**, 105, 1948; К. В. Топчиева, Ш. Баталова и Г. М. Панченков, ДАН, **78**, 501, 1951; Ш. Баталова, Г. М. Панченков, К. В. Топчиева, Журн. физ. химии, **26**, 903, 1952; К. В. Топчиева и Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, № **11**, 133, 1948; ДАН, **74**, 1109, 1950; Г. М. Панченков и Н. В. Голованов, Изв. АН СССР, ОТН, **10**, 1913, 1951; 3, 384, 1952; 8, 1031, 1952; Г. М. Панченков и Е. П. Кузнецова, ДАН, **87**, 65, 1952; Г. М. Панченков, В. С. Третьякова, ДАН, **87**, 237, 1952.
7. А. А. Введенский, Журн. общ. химии, **17**, 1573, 1947.
8. Н. Д. Зелинский, Журн. общ. химии, **12**, 153, 1942.
9. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, 3, 4, 111, 1946.

ОБ АКТИВНЫХ ФОРМАХ КАТОДНОГО ВОДОРОДА И СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ ПОЛЯРИЗУЕМОГО КАТОДА

О. М. Полторак

В настоящее время на страницах Журнала физической химии между Н. И. Кобозевым [1—3] и А. Н. Фрумкиным, З. А. Иофа, В. С. Багоцким [4—6] развернулась дискуссия о природе водородного перенапряжения.

Предметом дискуссии являются два основных вопроса:

1. Форма выделяемого катодного водорода.
2. Состояние поляризуемого катода.

Разрешение этих вопросов представляет крупный интерес для теоретической и прикладной электрохимии.

Адсорбционная теория перенапряжения Н. И. Кобозева [7] на эти вопросы дает следующие ответы:

1. От состояния гидроксониевого иона H_3O^+ в растворе до обычного молекулярного водорода H_2 в газовой фазе, водород, выделяющейся при электролизе, проходит через ряд промежуточных форм — незаряженного комплекса H_3O (гидратированный H-атом), H-атома, колебательно возбужденной молекулы H_2, — которые в количествах, зависящих от природы катода, эмиттируются с него в прикатодный слой. Чем меньше энергия связи Me — H на катоде, и, следовательно, чем выше по адсорбционной теории водородное перенапряжение, тем больше с катода эмиттируется атомарного водорода (H, H_3O) и меньше молекулярного. С ростом энергии связи Me —H и падением перенапряжения отношения изменяются на обратные.

2. Состояние поляризуемого катода — стационарное. Концентрация на электроде промежуточного продукта — атомного водорода может намного превосходить его равновесное значение, и перенапряжение ΔE соответствует разности химических потенциалов стационарного (при прохождении тока) и равновесного на данном электроде состояния:

$$-\Delta E = \mu_{\text{стационарн}} - \mu_{\text{равновесн}}. \tag{1}$$

Стационарная концентрация атомного водорода зависит от химической природы катода и от плотности поляризующего тока, определяя этим зависимость от нее перенапряжения

$$\Delta E = a + b \ln i. \tag{2}$$

В адсорбционной теории перенапряжения найдены физико-химические параметры, определяющие величину константы a в уравнении Тафеля (2),— это энергия связи атомного водорода с катодом и величина равновесного потенциала атомарно-водородного электрода (E^0_H),

$$a = \text{const} + E^0_H - \varphi_{Me-H}. \tag{3}$$

В связи с этим предельное (и наибольшее) значение константы a в уравнении Тафеля достигается для группы катодов (Pb, Hg, Cd, Tl) с малой энергией связи Me — H.

Позиция А. Н. Фрумкина по этим двум основным вопросам может быть сведена к следующему:

1. На металлах с высоким перенапряжением (Hg и т. д.) отрицается образование каких-либо промежуточных форм катодного водорода: «На ртутном электроде не удается обнаружить ни адсорбированного, ни растворенного в металле водорода, доступны наблюдению только ионы двойного слоя и конечный продукт реакции — молекулярный водород» [8].

Для металлов с низким перенапряжением добавляется адсорбированное состояние водорода.

В случае любых катодов и плотностей тока в раствор переходят только нормальные молекулы H_2. Эмиссия H-атомов, H_3O-комплексов и возбужденных молекул H_2 отрицается.

2. По вопросу о состоянии поляризуемого катода у А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого обнаруживается значительное противоречие между их позицией

в дискуссии с Н. И. Кобозевым и в других работах, посвященных изучению состояния различных катодов под током [9]. Это противоречие, не отмеченное в ходе дискуссии, будет разобрано ниже.

Отсутствие каких-либо промежуточных активных форм водорода А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий основывают на своих экспериментах и расчетах энергии связи Me—H, которая, будто бы, оказывается столь большой (27 ккал для Hg), что это совершенно исключает испарение Н-атомов с катода.

В настоящей заметке сообщаются некоторые новые данные об эмиттировании поляризуемыми катодами активных форм водорода и (на основе анализа состояния катода) разбирается степень надежности расчетов энергии связи Hg — H, произведенных А. Н. Фрумкиным, З. А. Иофа и В. С. Багоцким.

Новые данные об эмиссии активных форм катодного водорода

Эмиссия Н-атомов (или H_3O-комплексов) с катодов высокого перенапряжения (Hg, Pb) была доказана еще в первой работе Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова [10] при помощи восстановления WO_3-индикатора на атомный водород.

В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [4] пытались опровергнуть факт эмиссии Н-атомов в прикатодное пространство при помощи опытов по восстановлению суспензии WO_3, помещенной в «марлевом мешочке» на расстоянии 0,1—0,2 мм от поляризуемого катода.

Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова [1] подвергли критике подобную постановку опытов, показав, что из отсутствия восстановления индикатора, помещенного на таком расстоянии и еще в «марлевом мешочке», нельзя сделать никаких выводов о наличии или отсутствии эмиссии Н-атомов.

Ни А. Н. Фрумкин, ни В. С. Багоцкий и З. А. Иофа не привели никаких доводов против критики этих опытов, продолжая, однако, ссылаться на них, как на доказательные.

Но и независимо от неправильности постановки опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа, было важно получить новые данные об эмиссии Н-атомов с поляризуемых катодов.

Опыты по восстановлению WO_3 на расстоянии от катода

Если кристалл WO_3 касается поляризуемого катода с достаточным перенапряжением, то, как было указано В. С. Багоцким и З. А. Иофа [4], ввиду заметной электронной проводимости, он начинает играть роль параллельного катода, в результате чего происходит восстановление желтой WO_3, которая почти мгновенно и по всей поверхности переходит в синюю пятиокись W_2O_5.

Отсутствие подобного явления в свободно взвешенной суспензии говорит о том, что в этом случае частицы WO_3 отделены от катода тонким слоем растворителя и не составляют с ним общего поляризуемого электрода.

Однако наличие электронной проводимости у WO_3 еще ничего не говорит о механизме восстановления WO_3. Участники дискуссии предлагают существенно различные схемы этого восстановления. По Н. И. Кобозеву восстановление WO_3 производится атомным водородом, испаряющимся с поляризуемого катода:

$$2WO_3 + 2H \rightarrow W_2O_5 + H_2O. \quad (4)$$

По А. Н. Фрумкину, В. С. Багоцкому и З. А. Иофа, восстановление WO_3 происходит без участия атомарного водорода, как чисто электрохимическая реакция:

$$2WO_3 + 2e + 2H_3O^+ = W_2O_5 + 3H_2O. \quad (5)$$

Одним из критериев правильности того или иного механизма могут быть опыты по восстановлению WO_3 на расстоянии от катода.

Нами были проведены опыты по восстановлению отдельных кристаллов WO_3, помещенных на небольшое и регистрируемое расстояние от катода. В отличие от опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа кристалл WO_3 не был ничем экранирован, а расстояние между ним и катодом составляло менее 1 μ (от 1 до 0,5 μ и меньше), т. е. было от 100 до 400 раз меньше, чем в опытах этих авторов.

Опыт проводился на столике микроскопа, снабженного специальным микровинтом *, позволяющим подавать кристалл с точностью до 0,1—0,2 μ. В качестве катодов использовалась амальгамированная медь и амальгамированный свинец. Плотность тока составляла 0,05—0,1 А/см². Оказалось, что в опытах, где расстояние до катода было меньше 0,5 μ (точнее определить расстояние не позволяло увеличение микроскопа, так как в этих опытах нельзя применять очень короткофокусные объек-

* Изготовлен К. Н. Коровкиным.

тивы из-за относительно большого расстояния до объекта), обнаруживалось явственное посинение кончика кристалла WO_3, обращенного к катоду. Для получения эффекта требовалась поляризация в течение нескольких часов. При этом исключен механизм восстановления при случайном контакте с катодом вне поля зрения микроскопа, так как, как уже говорилось, в таких случаях кристалл WO_3 синеет быстро и сразу весь из-за выделения атомарного водорода на WO_3. Эти опыты можно истолковать только так, что атомы водорода испаряются с поляризуемого катода (возможно, в форме комплексов H_3O) и в некоторой степени сохраняются в прикатодном пространстве даже на расстояниях долей микрона от поверхности катода. Ожидать их наличие на расстоянии долей миллиметра, разумеется, было наивно, и подобное представление никогда не высказывалось Н. И. Кобозевым. Применение в качестве поляризуемого катода металлов с низким перенапряжением и большой энергией связи Me — H (например, Pt) в согласии с предсказаниями адсорбционной теории перенапряжения, не давало никакого восстановления WO_3. Результаты опытов с дистанционным восстановлением WO_3 непосредственно доказывают факт эмиссии H-атомов с поляризуемых катодов высокого перенапряжения.

Опыты по восстановлению WO_3 на катодах после размыкания тока

Способность катодного водорода восстанавливать кристаллы WO_3 сохраняется на некоторых катодах и после размыкания тока. Этот опыт был проведен в двух вариантах.

1. Под ртутный капающий катод подставлялась пластинка прессованного WO_3 (с гипсом и без него), а также окисленная вольфрамовая проволока. Если сила тока (максимальная амплитуда тока) мала, а расстояние между отделяющейся каплей и пластинкой достаточно велико (более 1 мм), то падающая на WO_3 ртутная капля не вызывает его восстановления. Если уменьшить это расстояние до 0,2—0,3 мм и увеличить силу тока, то ртутные капли, падающие на WO_3, вызывают его восстановление, причем посинение кристаллов WO_3 вполне заметно после падения уже первых нескольких капель. Для успеха опыта электролит должен быть освобожден от кислорода предварительным кипячением и длительным насыщением водородом.

2. Восстановление производилось путем прикосновения кристалла WO_3 к поверхности катода через некоторый промежуток времени после выключения тока.

Платина не восстанавливает WO_3 за 1—3 мин. ни при пропускании, ни при выключении тока. На других катодах — никелевом, свинцовом, амальгамированном свинцовом, амальгамированном медном, поляризованных током плотностью 0,1—0,05 A/см^2, способность при контакте восстанавливать WO_3 сохраняется и после выключения тока. На свинце она сохраняется более 2 мин., на ртути — секунды или доли секунды. Характерной особенностью восстановления WO_3 поляризованными катодами после выключения тока является восстановление только части образца, находившейся в непосредственном соприкосновении с катодом, а не всей пластинки из WO_3 как в случае катодов под током.

С точки зрения адсорбционной теории перенапряжения эти опыты могут быть легко интерпретированы так, что различные металлы обладают различной адсорбционной способностью к H_3O, в связи с чем они за разные отрезки времени эмиттируют разное избыточное количество (против равновесного) активных форм водорода.

С точки зрения теории замедленного разряда истолковать эти опыты крайне трудно по следующим причинам. В этих опытах не может происходить постоянный приток электронов к WO_3. Поэтому предполагаемый А. Н. Фрумкиным с сотрудниками процесс восстановления WO_3 через акцептирование электронов [реакция (5)] здесь возможен только за счет электронов двойного слоя (заряда катода). Если даже допустить, что за период от момента выключения тока до момента соприкосновения с частицей WO_3 не происходит полная разрядка двойного слоя, то все же ожидаемые эффекты окажутся много меньше наблюдаемых.

Для ртути при электронном механизме восстановления WO_3 количество восстановленной формы будет определяться зарядом падающей капли, который можно оценить количественно.

При емкости двойного слоя 20 μ F и потенциале электрода в 1V *, заряд капли диаметром 0,2 мм составит примерно $2 \cdot 10^{-13}$ F, что может вызвать электрохимическое восстановление исчезающе малого количества WO_3—$5 \cdot 10^{-11}$ г. Рассмотрение под микроскопом кристаллов WO_3 после их контакта с отключенным катодом показало, что небольшие кристаллы с линейным размером в несколько сотых миллиметра ($l \sim 10^{-3}$ см) восстанавливаются полностью по всему объему; более крупные ($l \sim 10^{-2}$ см) — на глубину порядка 10^{-3} см. При восстановлении падающими ртутными каплями маленькие кристаллы WO_3 восстанавливались полностью. Считая, что на одну каплю

* Учет абсолютного потенциала катода не намного изменит порядок величины заряда.

приходится минимальное восстановление одного маленького кристалла WO_3 (10—30μ), найдем, что это отвечает восстановлению от 10^{-8} до 10^{-7} г WO_3, т. е. на два-три порядка больше, чем это возможно за счет заряда капли ртути. Таким образом единственно возможное, с точки зрения теории замедленного разряда, объяснение восстановления WO_3 падающими каплями ртути отпадает. Чтобы сохранить позицию А. Н. Фрумкина с сотрудниками в этом вопросе, понадобилось бы допустить либо огромную емкость двойного слоя, либо огромный потенциал. Однако адсорбированных на ртутных каплях Н-атомов также не может хватить для восстановления наблюдаемых количеств WO_3. Так, при степени заполнения ртутного катода Н-атомами порядка 10^{-3}, отрывающаяся капля способна восстановить всего $3 \cdot 10^{-12}$ г WO_3.

Отсюда ясно, что восстановление WO_3 в этих условиях может происходить лишь за счет атомарного водорода, растворенного в прикатодном слое, который увлекается вместе с каплей ртути, или в самой ртути. Дифференцировать эти две возможности у нас пока нет данных.

Не вступая в противоречие ни с какими фактами, можно представить, что необходимый для восстановления атомный водород в количестве $4 \cdot 10^{-11}$ —$4 \cdot 10^{-10}$ г-атомов насыщает прикатодный слой некоторой толщины.

Судя по нашим опытам с дистанционным восстановлением WO_3 на расстоянии долей микрона, толщина этого слоя составляет не менее 10^{-5} см. Объем этого слоя ($> 10^{-8}$ см^3) достаточен, чтобы вместить нужное количество Н-атомов, например, в виде разряженных гидроксониевых комплексов H_3O. Сколько-нибудь точные расчеты здесь затруднительны, но можно показать, что достоточно образования в прикатодном слое раствора с 0,1 молярной доли H_3O, чтобы дать количество атомарного водорода порядка $4 \cdot 10^{-11}$ г-атомов.

Таким образом эмиссионный механизм деполяризации катода, принимаемый адсорбционной теорией перенапряжения, способен объяснить наблюдаемый эффект.

С точки зрения замедленного разряда также нельзя объяснить, почему кристалл WO_3 восстанавливается поляризованным катодом после выключения тока лишь в месте контакта, а не по всему кристаллу, и независимо от размера катода, заряд которого пропорционален площади. В то же время это явление находит естественное объяснение с точки зрения адсорбционной теории перенапряжения, так как восстановиться Н-атомами или H_3O-комплексами могут лишь части кристалла, непосредственно соприкасающиеся с источником активных форм водорода — поляризованным катодом. В этом случае нет необходимости учитывать (как в случае стационарного электрода под током) свойства WO_3 как добавочного катода, на котором могут разряжаться H_3O^+-ионы, так как эффекты, возникающие за счет заряда отключенного катода, как показано выше, слишком малы и практически недоступны визуальному наблюдению.

О состоянии поляризуемого катода

Вопросы о состоянии поляризуемого катода и об эмиттировании активных форм катодного водорода тесно связаны между собой.

Н. И. Кобозевым было указано, что если энергия связи Н-атомов с катодом мала, как это имеет место для ртути, свинца и некоторых других металлов, то испарение заметных количеств атомарного водорода при поляризации таких катодов является неизбежным статистическим следствием этого явления. Скорость эмиссии соответствует силе тока

$$i_{\mathrm{H}} = 96800 \cdot c_{\mathrm{H}} \cdot e^{-\varphi_{\mathrm{MeH}}/RT} \mathrm{A}/\mathrm{см}^2. \quad (6)$$

Здесь c_{H} — стационарная, устанавливающаяся под током поверхностная концентрация Н-атомов на катоде, определяющаяся скоростями разряда H_3O^+-ионов и удаления Н-атомов с катода путем испарения, рекомбинации и электрохимической десорбции.

Теоретически очевидно, что при электролизе на катоде устанавливается некоторая стационарная, в общем отличная от равновесной, концентрация атомного водорода. Весь вопрос заключается в том, насколько это стационарное состояние отличается от равновесного.

Н. И. Кобозев считает $c_{\mathrm{H\,стац.}}$ всегда больше $c_{\mathrm{H\,равн.}}$ и рассчитывает первую, исходя из конкретных условий кинетики деполяризации катода (эмиссия, рекомбинация и т. д.). Так же поступал в своих работах [9] и А. Н. Фрумкин. Очевидно, иного пути здесь и не может быть.

Но в дискуссии с Н. И. Кобозевым А. Н. Фрумкин с сотрудн. [6] неожиданно сходят с этого пути и начинают применять к поляризуемому катоду обычную равновесную изотерму адсорбции, утверждая, что это, якобы, соответствует теории Н. И. Кобозева. Выше уже указывалась полная противоположность подобного утверждания взглядам Н. И. Кобозева, и мы на этом подробнее останавливаться не будем, тем более что в дискуссии [2] Н. И. Кобозев показал, что этот путь недопустим и прямо приводит к нарушению второго начала термодинамики.

Возникает вопрос о внутренних противоречиях в позиции А. Н. Фрумкина в его прежних работах и в дискуссии.

В одной из основных работ А. Н. Фрумкина состояние поляризуемого катода трактуется как стационарное, и соответственно с этим степень заполнения поверхности H-атомами определяется из чисто кинетических соображений. Для стационарной степени заполнения (в наших обозначениях $\alpha_H = \theta$) получается

$$\alpha = \frac{k_1[H^+]}{k_1[H^+] + k_2 e^{\varphi F / RT} + k_3 [H^+]}, \quad (7)$$

где $k_1 e^{-\varphi F / 2RT}$ — константа скорости разряда,

$k_2 e^{\varphi F / 2RT}$ — константа скорости ионизации,

$k_3 e^{-\varphi F / 2RT}$ — константа скорости электрохимической десорбции водорода.

Эти выражения приближенно справедливы только в том случае, когда стационарная степень заполнения поверхности много больше термодинамически равновесной, так как в уравнении (7) не учитываются члены, определяющие установление термодинамически равновесного заполнения поверхности при помощи «тепловых» процессов. Если рассмотреть общий случай, не делая допущения, неявно введенного А. Н. Фрумкиным, о большой степени заполнения (по сравнению с равновесной), то мы получим (не учитывая обычной рекомбинации, чтобы избежать квадратичных членов) выражение:

$$\alpha_H = \frac{k_1'[H^+] + k_6}{k_1'[H^+] + k_2' + k_3'[H^+] + k_5' + k_6} \quad (8)$$

(где k_1' — константа скорости разряда, k_2' — константа скорости ионизации, k_3' — константа скорости электрохимической десорбции, k_5' — константа скорости испарения атомов с катода, $k_6 = k'_6\, p^{1/2}$ — константа скорости возникновения атомарного водорода из молекулярного при его адсорбции), переходящее в пределе, при отсутствии поляризации, в обычную изотерму адсорбции типа Лэнгмюра

$$\alpha = \frac{k_6}{k_5 + k_6} = \frac{b p_{H_2}^{1/2}}{1 + b p_{H_2}^{1/2}}. \quad (9)$$

Подобному условию должно удовлетворять всякое выражение для стационарного состояния, так как в пределе оно обязано переходить в равновесное соотношение. Уравнение (7) А. Н. Фрумкина не удовлетворяет этому условию: однако при значительном отличии стационарной концентрации от равновесной (а для катодов типа Hg это происходит уже при ничтожных плотностях тока) равновесные процессы практически отпадают, и состояние катода определяется только кинетическими факторами. Именно это и позволило А. Н. Фрумкину получить уравнение (7). Но в дискуссии с Н. И. Кобозевым А. Н. Фрумкин вдруг отбрасывает прежний способ расчета c_H и, исходя из явно не существующего на электроде равновесия

$$Hg + H \rightleftarrows HgH, \quad (10)$$

начинает определять поверхностную концентрацию H-атомов на поляризуемом катоде из обычной равновесной изотермы адсорбции (в работе [6] уравнение (8), и. т. д.).

В действительности Н. И. Кобозевым допускается лишь равновесие разряда

$$Me\ominus + H_3O^+ \rightleftarrows MeH + H_2O, \quad (11)$$

из которого никак не следует существование равновесия (10). Между тем в дискуссионных работах А. Н. Фрумкиным при интерпретации теории Н. И. Кобозева всегда делается вывод о равновесии (10), исходя из допущения о равновесии (11).

Нетрудно видеть, что подобное положение противоречит не только взглядам Н. И. Кобозева, но и прежним взглядам А. Н. Фрумкина.

Все попытки доказать ошибочность уравнений Н. И. Кобозева начинаются с того, что в выражении для стационарного химического потенциала поляризуемого электрода подставляется значение степени заполнения поверхности катода атомным водородом, полученное не из кинетических выражений типа (7) или (8), а из равновесной лэнгмюровской изотермы

$$\frac{c_H}{c_{H\infty}} = \alpha = \frac{B p_H e^{\varphi/RT}}{1 + B p_H e^{\varphi/RT}}, \quad (12)$$

где $B=2{,}4\cdot10^{-11}$ см²/дин, φ — энергия связи Н-атомов с металлом, α — степень заполнения поверхности, p_H — равновесное давление атомного водорода, выраженное по формуле Нернста для данного потенциала катода. Так, например, в [6] говорится по поводу формулы Н. И. Кобозева (6) для скорости эмиссии Н-атомов:

$$v_{эмисс} = \nu\cdot c_H e^{-\varphi_{MeH}/RT}.$$

«Величины c_H и φ_{MeH}, фигурирующие в этом уравнении, связаны между собой. Уточним характер этой связи...» и далее приведена формула адсорбционной изотермы (12).

Между тем очевидно, что подобная связь φ_{MeH} и c_H имеет место только для равновесного водородного электрода с перенапряжением $\Delta E=0$ и, конечно, не может существовать для поляризуемого ртутного электрода с высоким перенапряжением.

В связи с тем, что величины c_H и φ_{MeH} для ртутного поляризуемого электрода никак не могут быть связаны между собой так, как это сейчас предполагают А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, то их расчеты, приведенные в работе [6], являются ошибочными, а сделанные отсюда выводы о неправильности уравнений Н. И. Кобозева бездоказательными.

Из ошибочности основной системы доказательств А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого автоматически вытекает и ошибочность следствий. Так, на стр. 1126 работы [6] утверждается, что существование равновесия для реакции (11) обуславливает равенство

$$\mu_{H_3O^+}+\mu_e=\mu_{H\,адс}+\mu_{H_2O}, \tag{13}$$

где $\mu_{H\,адс}$ — химический потенциал атомов водорода и т. д., что приводит к формуле Нернста, которая, таким образом, и должна быть использована для вычисления $\mu_{H\,адс}$ и p_H, если считать верными предпосылки Н. И. Кобозева и Н. И. Некрасова.

Нетрудно показать ошибочность этого рассуждения. Существование динамического равновесия для реакции разряда иона водорода, записанное в выражении (13), в данном случае приводит не к уравнению Нернста (что имело бы место только в случае равновесного состояния катода), а непосредственно к выражению типа, предложенного Н. И. Кобозевым и Н. И. Некрасовым. Действительно, легко видеть, что из (13) и выражений для химических потенциалов:

$$\mu_{H_3O^+}=\text{const}'+RT\ln c_{H_3O^+}+\frac{E}{F},$$
$$\mu_e=\text{const}'',$$
$$\mu_{H\,адс}=\text{const}'''-\varphi_{MeH}+RT\ln\frac{c_H}{d},$$
$$\mu_{H_2O}=\text{const}^{IV}$$

получается для величины потенциала поляризуемого катода

$$E=\text{const}-\frac{\varphi_{MeH}}{F}+\frac{RT}{F}\ln\frac{c_H}{d}+E_0, \tag{14}$$

где E_0 — потенциал обратимого водородного электрода

$$E_0=\text{const}^{V}=\frac{RT}{F}\ln c_{H_3O^+}.$$

Из уравнения (14) следует

$$\Delta E=\text{const}-\frac{\varphi_{MeH}}{F}+\frac{RT}{F}\ln\frac{c_H}{d},$$

т. е. первоначальное уравнение Н. И. Кобозева.

Для того же, чтобы перейти к уравнению Нернста, нужно сделать явно ошибочную операцию — к стационарному состоянию применить равновесную изотерму, т. е. вычислить c_H в уравнении (14) по уравнению (12). Термодинамическая недопустимость этого уже была показана Н. И. Кобозевым в его критической статье и не нуждается в дальнейших доказательствах.

В тесной связи с вопросом о состоянии поляризуемого электрода стоит вопрос об энергии связи атома водорода со ртутью. Согласно представлениям Н. И. Кобозева металлы с высоким перенапряжением обладают малой энергией связи с водородом и поэтому эмиттируют атомный водород в прикатодное пространство со скоростью

$$v=\nu c_H e^{-\varphi_{MeH}/RT},$$

весьма значительной при $\varphi_{MeH}<15$ ккал.

За φ_{Hg-H} Н. И. Кобозев принимает значение около 8 кал, определенное спектроскопически для газообразного гидрида ртути. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа считают, что «27 ккал, вероятно, не очень сильно отличаются от истинного несмотря на приближенный характер расчета ([6], стр. 1122).

Принятие столь завышенных величин для φ_{MeH} позволяет А. Н. Фрумкину, В. С. Багоцкому и З. А. Иофа получить для скорости эмиссии в прикатодное пространство величину, незначительную по сравнению с другими способами удаления Н-атомов (электрохимической десорбцией).

Пожалуй, нигде внутренняя противоречивость допущений этих авторов не выступает так резко, как при попытке совместить полученную в их же опытах малую степень заполнения поверхности ртути с большой энергией связи Hg — Н, которую эти авторы ей приписывают.

Действительно, А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа [6] утверждают, «При плотности тока, для которой приведены расчеты в статье Н. И. Кобозева, а именно $i = 0{,}1$ А/см^2, на чистой поверхности ртути устанавливается перенапряжение $\eta = 1{,}3$. Отсюда, согласно уравнению (7) *

$$p_H = 3{,}5 \cdot 10^{-14} \text{ ат} = 3{,}5 \cdot 10^{-8} \text{ дин}/\text{см}^2,$$

а при $\varphi_{MeH} = 10$ ккал по уравнению (8)** степень заполнения

$$\theta = 1{,}8 \cdot 10^{-11}.$$

Этим расчетом вышеуказанные авторы пытались доказать несущественную роль атомного водорода как активного промежуточного продукта, определяющего перенапряжение. Однако если А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и З. А. Иофа считают, что φ_{MeH} значительно больше 10 ккал, а именно, около 30 ккал, то им следовало бы провести расчет с этими, по их мнению, «правильными» значениями φ_{MeH}.

Восполним этот пробел и проведем расчет, основываясь только на данных и формулах А. Н. Фрумкина, В. С. Багоцкого и З. А. Иофа [6], стр. 1124. По М. И. Темкину принято $B = 2{,}4 \cdot 10^{-11}$ см^2/дин. При 20° С $\varphi_{MeH} = 27\,000$ кал. Получим

$$\alpha_H = \frac{Bp_H e^{\varphi_{MeH}/RT}}{1 + Bp_H e^{\varphi/RT}} = \frac{2{,}4 \cdot 10^{-11} \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{\frac{27\,000}{2{,}3 \cdot 586}}}{1 + 2{,}4 \cdot 10^{-11} \cdot 3{,}5 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{\frac{27\,000}{2{,}3 \cdot 586}}} =$$

$$= \frac{8{,}4 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{20}}{1 + 84} = \frac{84}{85} \approx 0{,}99.$$

Таким образом, если допустить для ртути значение $\varphi_{HgH} = 27\,000$ кал, то получается несообразное значение для степени заполнения ее поверхности: $\alpha_H \approx 0{,}99$ при 0,1 А/см^2, т. е. поверхность ртути должна быть полностью покрыта Н-атомами. Вряд ли авторы в действительности сами придерживаются подобной точки зрения, тем более что ранее А. Н. Фрумкин на основе своих же данных указывал [8], что в этих условиях степень заполнения поверхности ртути не превосходит —10^{-4}. Таким образом, принятое А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа значение энергии связи Hg — Н около 27 000 кал противоречит их собственным опытам и прежним теоретическим взглядам, и со всех точек зрения должно быть отвергнуто, как явно завышенное. Это приводит автоматически к необходимости отвергнуть большинство расчетов, приведенных А. Н. Фрумкиным, В. С. Багоцким и З. А. Иофа, в том числе все расчеты на стр. 1124—1120 [6], и признать ошибочным их вывод о несущественном значении эмиссии Н-атомов.

Как мы видели, этот вывод противоречит и сообщенным здесь фактам.

Мы надеемся, что приведенные в настоящей заметке опытные данные об эмиссии активных форм водорода с поляризованных катодов и разбор внутренних противоречий в позиции А. Н. Фрумкина, З. А. Иофа и В. С. Багоцкого в их прежних работах и в дискуссионных статьях смогут помочь уяснению вопросов, поднятых в дискуссии.

---

* $\eta = -E_a + \frac{RT}{F} \ln p_H$ в обозначениях А. Н. Фрумкина и сотрудников.

** $\frac{c_H}{c_{H\infty}} = Bp_H e^{+\varphi_{MeH}/RT}$ в обозначениях А. Н. Фрумкина.

Выводы

1. Приведены новые экспериментальные данные об эмиссии активных форм катодного водорода. Установлено, что во время поляризации амальгамированного Pb катода эмиттированные Н-атомы могут быть обнаружены на расстоянии долей микрона, путем восстановления WO_3-индикатора на атомный водород. Этим доказана неправильность постановки опытов В. С. Багоцкого и З. А. Иофа.

2. Обнаружено, что WO_3 восстанавливается при контакте с поляризованным катодом в течение некоторого времени после выключения тока. Приведенные расчеты показывают, что заряда двойного слоя катода недостаточно (в сотни раз меньше) для получения наблюдавшегося восстановления WO_3. Этим опровергается электрохимический механизм восстановления WO_3 через передачу электронов с катода. Адсорбированного на катоде количества Н-атомов также недостаточно для восстановления. Полученный результат может быть объяснен на основании эмиссионного механизма, принимаемого в адсорбционной теории перенапряжения, а именно, за счет Н-атомов (или H_3O-комплексов), насыщающих прикатодное пространство.

3. В связи с вопросом об эмиссии Н-атомов с поляризуемых катодов высокого перенапряжения разобран вопрос о стационарном состоянии подобных катодов. Показано существенное противоречие в научной позиции А. Н. Фрумкина в его прежних работах и в дискуссии с Н. И. Кобозевым: в прежних работах А. Н. Фрумкин считает состояние поляризуемого катода чисто стационарным и применяет кинетические методы расчета концентрации Н-атомов на электроде. В дискуссии он занимает другую позицию, определяя концентрацию Н-атомов не из условия стационарности, а из допущения несуществующего равновесия

$$HgH \rightleftarrows Hg + H$$

(и применения равновесной адсорбционной изотермы).

4. Ошибочность расчетов А. Н. Фрумкина и сотрудников, использующих представление об адсорбционном равновесии, ведет к неправильным результатам при определении величины энергии связи Hg—H и степени заполнения Hg-катода, причем эти величины оказываются во взаимном противоречии. Так, если припять по А. Н. Фрумкину энергию связи Hg — H $\sim$ 27 000 кал (вместо фактических 6000—8000 кал), то по его же формулам) при i = 0,1 A) получается невероятное значение для степени заполнения поверхности ртути Н-атомами (0,99), в то время как по данным самого А. Н. Фрумкина эта величина не превосходит 10^{-4}.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
10.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

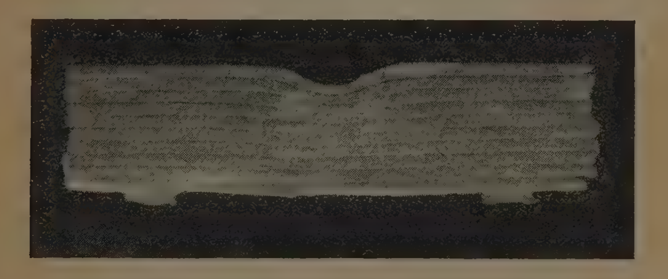
1. Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 22, 1511, 1948.
2. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951.
3. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 438, 1952.
4. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, ДАН, 53, 443, 1946.
5. В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 21, 241, 1947.
6. А. Н. Фрумкин, З. А. Иофа и В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, 25, 1117, 1951.
7. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.
8. А. Н. Фрумкин и Н. А. Аладжалова, Журн. физ. химии, 18, 493, 1944.
9. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
10. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zs. f. Elektroch., 36, 529, 1930.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ТВЕРДОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ НА ВДАВЛИВАНИЕ И ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Д. Б. Гогоберидзе, Н. А. Копацкий и В. Б. Сахов

За последнее время было опубликовано много работ П. А. Ребиндера и его школы, которые указывают на будто бы имеющееся влияние поверхностно-активных веществ на механические свойства твердых тел и, в частности, на их твердость. С нашей точки зрения, существование такого влияния не может быть обосновано теоретически и, судя по проделанным нами опытам, не подтверждается на практике.

Мы уже указывали [1—3] на неправильности, допущенные П. А. Ребиндером и его сотрудниками в маятниковом методе, и на систематическое игнорирование ими работ Д. И. Менделеева, являющегося пионером в деле измерения твердости маятниковым методом и создателем самого метода, а также работ М. И. Койфмана [4—8] и Б. В. Ильина [9—11].



Фотография стопы медных пластинок, в которые был вдавлен стальной шарик пресса Бринеля. Ясно видно, что толщина верхней пластинки в центре лунки несколько уменьшилась и что таким образом здесь не имеет места всестороннее сжатие

Во втором этапе работы мы поставили перед собой задачу выяснить, оказывают ли «поверхностно-активные» вещества какое-либо влияние на результаты измерения твердости и микротвердости на вдавливание, а также на результаты испытания предела прочности при растяжении $\sigma_в$. Нам кажется, что подобные испытания могут иметь большой практический интерес, так как взгляды П. А. Ребиндера получили широкое распространение.

С целью проверки наличия влияния поверхностно-активных веществ на твердость мы провели ряд сравнительных измерений величины твердости и микротвердости на вдавливание различных материалов как в сухом виде, так и смоченных различными поверхностно-активными веществами.

Если бы действительно, как утверждают П. А. Ребиндер и его сотрудники, имелось какое-либо влияние поверхностно-активных веществ на механические свойства, то, без сомнения, и твердость на вдавливание, как некоторая функция механических свойств тел, изменила бы свое значение в случае измерения в поверхностно-активной среде, и это влияние было бы особенно велико в случае измерений под малыми нагрузками, т. е. измерений микротвердости.

Иногда говорят, что результаты измерения твердости на вдавливание не должны быть чувствительны к действию поверхностно-активных веществ, так как в этом виде механических испытаний мы будто бы имеем под наконечником состояние всестороннего сжатия испытуемого материала. Однако это не так. Хорошо известно, что при испытании на твердость под наконечником мы не имеем состояния всестороннего сжатия. Это утверждение лишено всяких физических оснований. Почти все исследователи единодушно считают, что при вдавливании шарика по Бринелю деформация всестороннего сжатия не имеет места.

Для выяснения этого вопроса мы проделали следующий опыт. Склепав несколько медных пластинок, мы вдавили в этот блок пластинок шарик пресса Бринеля. Затем, после снятия нагрузки, мы разрезали этот блок по диаметральной плоскости лунки и отполировали поверхность разреза. На полученном шлифе ясно видно, что утончение пластинок под отпечатком неравномерно (см. рисунок). Аналогичные результаты дает и другой опыт. Возьмем тонкую пластинку красной меди толщиной ~1 мм, наложим ее на полированную поверхность стального образца и вдавим в эту систему шарик пресса Бринеля под нагрузкой 3000 кГ. После снятия нагрузки разрежем медную пластинку по диаметральной плоскости лунки. На разрезе сразу бросается в глаза, что на дне лунки пластинка сильно утончена (примерно до толщины в 0,1—0,2 мм). Это объясняется тем, что материал пластинки под влиянием неравномерного сжатия перетекал от центра лунки к периферии. На основании всего сказанного утверждение о том, что при статических методах измерения твердости имеют место условия всестороннего сжатия, нам кажется неосновательным.

Испытание на твердость есть вид механических испытаний, который сложным, часто неизвестным образом, к тому же различным в разных методах измерения твердости, зависит от механических свойств материала. Твердость связана с очень многими механическими свойствами материала, и если меняются эти свойства, то меняется и твердость. К числу основных свойств материала относятся такие, как пластичность, упругость, предел прочности при растяжении, ударная вязкость и т. п. Твердость сложным образом зависит от модуля упругости, удлинения и т. д. Если меняются эти постоянные, то должна меняться и твердость, если они не меняются, то не может изменяться и твердость. Таким образом, измерение твердости позволяет простейшим образом судить о том, меняются ли механические свойства тела под влиянием поверхностно-активных веществ, или же нет.

Измерения твердости

С целью выяснения наличия или отсутствия влияния поверхностно-активных веществ нами были проведены измерения твердости по Бринелю и по Роквеллу образцов различных металлов в сухом виде и с поверхностью, смоченной различными поверхностно-активными жидкостями. Образцы для испытания были изготовлены в виде прямоугольных плиток размером 160 × 80 × 16 мм. Образцы обрабатывались на строгальном станке, затем шлифовались на плоскошлифовальном станке и затем полировались пастой ГОИ до чистоты поверхности ▽▽▽▽ 12. Измерения велись в полном

Таблица 1*

Зависимость величины твердости от среды, в которой проводилось измерение

Материал	Среда	Твердость по Роквеллу**, шкала B	Лунки, мм	Твердость по Бринелю
Сталь 30	Сухая	87	4,60	170
	Чистый спирт	86	4,60	170
	50% развед. спирт	86	4,65	167
	Эмульсия	85	4,65	167
	Бензин	85	4,60	170
	Вода	88	4,55	174
Сталь 50	Сухая	94	4,10	217
	Чистый спирт	94	4,10	217
	50% развед. спирт	94	4,10	217
	Эмульсия	94	4,10	217
	Бензин	94	4,10	217
	Вода	94	4,10	217
Сталь	Сухая	74		
	Чистый спирт	73		
	Бензин	74		
	50% развед. спирт	73		
Дюраль	Сухая	75		
	Чистый спирт	76		
	Бензин	76		
	50% развед. спирт	76		
Сталь	Сухая	98		
	Чистый спирт	99		
	Бензин	99		
	50% развед. спирт	98		

* Твердость по Бринелю и по Роквеллу определялась как среднее арифметическое результатов трех измерений для каждой среды.

** Точность прибора ± одна единица шкалы.

соответствии с ОСТ'ами на испытания твердости по Бринелю (ОСТ 10241-40) и на испытания твердости по Роквеллу (ОСТ 10242-40).

Проведенные нами измерения не установили наличия какого-либо влияния поверхностно-активных веществ на результаты измерения. Вот что показывают измерения твердости по Бринелю и по Роквеллу в разных средах для разных сталей и дюраля (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 результаты измерений доказывают, что существенного изменения чисел твердости при измерении статическими методами для сталей и дюраля в зависимости от среды не наблюдается. Очень небольшие различия между результатами отдельных измерений не выходят за пределы ошибок опыта.

Измерения микротвердости

Далее нами были с той же целью проделаны измерения микротвердости. Измерения микротвердости велись на двух разных приборах ПМТ-2 и ПМТ-3 двумя разными наблюдателями, для того чтобы исключить возможное влияние личных ошибок наблюдателя и неточности прибора. В качестве образцов для измерения были выбраны спайные сколы природных кристаллов каменной соли и свинцового блеска, полированная поверхность мрамора и полированная поверхность монокристалла алюминия, полученного путем рекристаллизации.

Приведем табл. 2, в которой сопоставлены результаты измерений микротвердости на приборе ПМТ-2 четырех перечисленных выше веществ, а также пластинки кобальта и отожженной стали как в сухом виде, так и в разных средах при разных нагрузках от 2 до 200 Г.

Таблица 2

Микротвердость различных веществ в сухом и смоченном состоянии, измеренная на приборе ПМТ-2

Материал	Среда	Микротвердость в кГ/мм² при нагрузках в граммах						
		2	5	10	20	50	100	200
Алюм. монокр	Сухая	15,7	18,5	20,6	28,6	29,8	31,4	28,7
	Касторовое масло	14,1	19,1	28,3	31,5	38,2	33,2	32,7
	Олеиновая кислота	23,8	27,7	33,3	32,5	32,8	32,3	31
	Вода дестиллиров.	17,4	20,0	21,2	32,4	30,8	31,8	31,6
Свинцов. блеск	Сухая полиров.	80	152	189	207	193	206	191
	Касторовое масло	85	141	189	189	192	203	187
	Олеиновая кислота	85	135	185	167	192	221	191
	Спирт	83	145	185	184	192	205	191
	Вода дестиллиров.	81	148	187	190	193	206	191
Мрамор	Сухая полиров.	63	75	96	153	171	136	
	Керосин	54	77	106	143	171	138	
	Спирт	54	84	93	134	175	145	
	Олеиновая кислота	64	75	131	145	175	139	
	Касторовое масло	59	77	108	154	162	139	
	Вода дестиллиров.	60	75	99	153	170	139	
Каменная соль	Сухая пов.	9,6	17,1	20,2	23,0	22,2	21,7	21,4
	Керосин	10,2	13,3	18,6	23,8	22,0	21,2	20,9
	Олеиновая кислота			18,3	21,0	22,3	21,2	21,3
	Спирт	9,1	11,8	18,6	21,4	22,2	20,8	21,2
	Касторовое масло	10,1	12,7	18,4	22,0	22,2	21,4	21,6
	Вода дестиллиров.	10,0	13,8	19,0	22,4	22,0	21,5	21,2
Кобальт	Сухая полиров.	111	240	338	420	429	455	473
	Касторовое масло	132	219	263	350	407	433	476
	Олеиновая кислота	127	195	289	402	429	425	460
Сталь	Сухая полиров. отожжен.	62	105	113	152	165	154	152
	Касторовое масло	70	112	128	143	162	155	153
	Олеиновая кислота	64	107	122	158	165	154	152

Мы видим, что, во всяком случае, числа твердости соответственных образцов не больше на сухом образце, чем на образце, смоченном поверхностно-активной жидкостью. Небольшие расхождения иногда даже имеют обратный характер, т. е. в поверхностно-активной среде микротвердость иногда оказывается как будто бы даже несколько выше, чем на сухом образце. Расхождения, однако, небольшие, ограничиваются в основном областью малых нагрузок (2 и 5 Г) и в общем не выходят за пределы ошибок опыта.

Аналогичные измерения были проделаны и на металлических образцах на приборе ПМТ-3, хотя и с несколько другими жидкостями (табл. 3).

Таблица 3*

Влияние различных веществ на результаты измерения микротвердости на приборе ПМТ-3

Материал	Нагрузка в Г	Условия измерений									
		Шлиф сухой		Шлиф с чистым спиртом		Шлиф с дестилл. водой		Шлиф с развед. 50% спирта		Шлиф с бензином	
		длина диагонали, μ	твердость, кГ/мм	длина диагонали, μ	твердость, кГ/мм²	длина диагонали, μ	твердость, кГ/мм²	длина диагонали, μ	твердость, кГ/мм²	длина диагонали, μ	твердость, кГ/мм²
Сталь У8	2	3,0	412	3,9	244	3,1	386	3,2	362	3,0	412
	5	5,5	307	5,5	307	5,5	307	5,5	307	5,6	296
	10	8,4	263	8,6	252	8,4	263	8,6	252	8,6	257
	20	11,8	266	12,0	258	12,1	254	12,1	254	12,1	254
	50	21,1	208	21,0	210	21,3	204	21,1	208	21,0	210
	100	30,6	143	30,6	143	30,5	151	30,5	151	30,6	143
	200	44,4	188	44,1	191	44,4	187	44,3	189	44,2	190
Сталь 30	2	3,6	286	4,2	210	3,9	244	4,0	282	4,0	232
	5	6,4	226	6,6	213	6,6	213	6,6	213	6,5	220
	10	9,1	224	8,9	234	9,1	223	9,2	223	9,0	229
	20	12,8	226	12,8	226	12,8	226	12,8	226	12,8	226
	50	22,3	187	21,8	195	21,7	197	21,8	195	22,3	187
	100	32,0	181	31,8	183	32,1	180	31,9	182	32,0	181
	200	46,3	173	45,7	178	46,2	174	46,0	175	45,9	176
Л-62	2	5,2	137	5,5	123	4,4	191	4,4	191	4,4	191
	5	7,0	189	6,8	201	6,6	213	6,6	213	6,9	196
	10	9,6	201	9,2	200	10,3	184	10,2	185	10,3	184
	20	15,1	163	14,5	176	15,3	158	16,0	164	15,6	152
	50	25,1	147	25,0	148	24,8	151	24,6	153	25,0	148
	100	36,5	139	36,2	142	34,9	152	35,2	150	35,4	148
	200	51,1	142	50,5	145	50,4	140	50,2	147	50,6	145
Дюралюминий	2	5,0	148	5,1	143	5,1	143	5,2	137	5,2	137
	5	7,9	149	8,9	117	7,9	149	8,0	145	8,2	138
	10	11,3	145	11,3	145	11,4	143	11,3	145	11,4	143
	20	16,4	138	16,3	140	16,6	135	16,6	135	16,6	135
	50	25,2	146	25,2	146	25,3	145	25,3	145	25,6	142
	100	35,5	147	35,4	148	35,3	149	35,5	147	35,3	149
	200	50,1	148	50,3	147	50,4	146	50,4	146	50,3	147

* Микротвердость определялась как среднее арифметическое значение микротвердости четырех отпечатков для нагрузок 5, 10, 20, 50, 100, 200 Г и для 5 отпечатков при нагрузке в 2 Г.

В этой серии измерений использовались шлифы металлов, полученные путем механического шлифования и полирования, т. е. наклеп в поверхностном слое не был исключен, ввиду чего твердость испытуемых образцов была несколько повышенной у поверхности. Однако, поскольку измерения носили сравнительный характер, т. е. сравнивались результаты измерений, проведенных на сухих образцах и на тех же образцах, смоченных разными жидкостями, это обстоятельство не могло существенно исказить результаты.

И здесь в результате этих измерений мы видим, что заметного и систематического различия в микротвердостях этих металлических образцов — нет. Таким образом, эти измерения доказывают, что и в области макротвердости, и в области микротвердости числа твердости, полученные при испытаниях, одинаковы как для сухой поверхности, так и для поверхности, смоченной поверхностно-активным веществом.

Результаты измерения предела прочности при растяжении $\sigma_в$ образцов сухих и смазанных поверхностно-активными веществами

Для выяснения влияния поверхностно-активных жидкостей на величину предела прочности при растяжении были проведены сравнительные испытания на растяжение образцов из стали H_{R_B} =58—60 на 35-тонной разрывной машине конструкции ЦНИИМАШ Испытывались образцы, смазанные тавотом, техническим вазелином, автолом № 10 и сухие. В качестве поверхностно-активных веществ были намеренно выбраны широко применяемые в технике смазочные материалы. Для всех испытываемых образцов определялась максимальная нагрузка до разрушения $P_в$ и вычислялся предел прочности при растяжении $\sigma_в$. Методика испытания и вычислений соответствовали ГОСТ 1497-42. Для испытания применялись нормальные круглые образцы для растяжения (пропорциональный образец круглого сечения; длинный образец K = 11,5, тип 1, образец 2). Диаметр образца замерялся перед испытанием микрометром в трех местах по длине образца в двух взаимно перпендикулярных положениях с точностью до 0,01 мм. При расчете $\sigma_в$ брался наименьший диаметр. Точность силоизмерения на применявшейся машине отвечала требованиям ГОСТ и даже превышала их. При вычислении $\sigma_в$ результат округлялся согласно ГОСТ.

Таблица 4

Результаты измерения предела прочности

№ образца	Замеры d мм	d_{min}	Среда	$P_в$ кГ	$\sigma_в$ кГ/мм²
4	19,93; 19,93; 19,93	19,93	Сухая	12 155	40,0
7	19,71; 19,71; 19,70	19,70	»	12 200	40,0
9	19,92; 19,90; 19,91	19,90	»	12 365	40,0
1	19,91; 19,88; 19,86	19,86	»	12 660	41,0
5	19,96; 19,96; 19,98	19,96	Тавот	12 535	40,0
70	20,05; 20,03; 20,04	20,03	»	12 900	41,0
8	19,92; 19,94; 19,98	19,92	Технический вазелин	12 820	41,0
2	19,89; 19,79; 19,77	19,77	»	12 635	41,0
3	19,85; 19,86; 19,87	19,85	Автол № 10	12 430	40,0
20	19,87; 19,83; 19,83	19,83	»	12 635	41,0

Как видно из приведенных результатов испытаний, нанесение поверхностно-активных жидкостей, которыми являются смазки, не вызывает понижения предела прочности при растяжении по сравнению с пределом прочности сухих образцов.

Если некоторые авторы, ссылаясь на неверное представление о наличии условий всестороннего сжатия при измерении твердости и микротвердости статическими методами, утверждают, что твердость не должна меняться под действием поверхностно-активных веществ, то во всяком случае, с их точки зрения, предел прочности при растяжении не может не зависеть от действия поверхностно-активных веществ. Как видим, результаты опыта опровергают наличие влияния поверхностно-активных веществ в случае описанных видов механических испытаний для всех испытанных веществ.

Выводы

1. В настоящей работе показано, что твердость не вдавливание изученных веществ, измеренная методами Бринеля и Роквелла, не меняется в разных средах.

2. Микротвердость изученных веществ, измеренная на приборах ПМТ-2 и ПМТ-3, не меняется при измерении в разных средах.

3. Показано, что предел прочности при растяжении малоуглеродистой стали не меняется при смазывании поверхностно-активными веществами.

Поступила
7.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Б. Гогоберидзе. Журн. физ. хим. 26, 310,1952; Вестник машиностроения, № 1, 1951.
2. Д. Б. Гогоберидзе и М. П. Беспечный, Журн. техн. физики, 11, 1950.
3. Д. Б. Гогоберидзе. Твердость и методы ее измерения, Машгиз, 1952.
4. М. И. Койфман, Минеральное сырье, 11, 27, 1936.
5. М. И. Койфман, Минеральное сырье, 11, 29, 1936.
6. М. И. Койфман и О. А. Сокова, Журн. техн. физики, 6, 1713, 1936.
7. М. И. Койфман, О. А. Сокова и В. Н. Григорович, Минеральное сырье, 11, 32, 1936.
8. М. И. Койфман, Д. И. Горонович и В. Н. Григорович. Минеральное сырье, 12, 972, 1937.
9. Б. В. Ильин, Kolloid. Zs. 1, 317, 1935.
10. Б. В. Ильин и В. Н. Иванов, Kolloid. Zs. 71, 266, 1935.
11. Б. Ильин, Т. Массилон и Н. Захаров, Kolloid. Zs. 63, 27, 1933.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКОСТИ В ОБЪЕМАХ МИЛЛИОННЫХ ДОЛЕЙ МИЛЛИЛИТРА

С. Д. Громаков

Предлагаемый метод определения поверхностного натяжения связан с особенностями устройства капилляра. Внутренняя часть нашего капилляра напоминает капилляр, применяемый по методу П. А. Ребиндера [1], однако в отличие от последнего стенки нижнего среза капилляра значительно утолщены. В натуральную величину диаметр нижнего среза капилляра равен 3—5 мм. В среднем, отношение между диаметром отверстия и толщиной капилляра равно 10. Определение поверхностного натяжения производится динамическим методом, как и в ранее описанном методе автора [2], т. е. измерением максимального давления образования газовых пузырьков.

Минимальная капля жидкости, точно поршень, передвигается в капилляре, и, как правило, жидкость не «сбрасывается» ввиду утолщенной части конца капилляра. Значения величин поверхностного натяжения являются завышенными в результате того, что пузырек продавливает две поверхности жидкости.

Таким образом, давление слагается из следующих величин:

$$p = \frac{2\sigma}{r} + \frac{2\sigma}{R},$$

где r — радиус внутреннего сечения капилляра, R — радиус поверхности жидкости, прилегающей к нижнему срезу капилляра.

Нами произведена экспериментальная проверка метода на чистых веществах и в двойных смесях, а также в расплавах солей. Данные являются завышенными в пределах 5—10%. Эта разность получается постоянной для одних и тех же жидкостей при измерении в одном капилляре. Следовательно, при исследовании неизвестных жидкостей данный метод может применяться как приближенный, однако для известных жидкостей и смесей, т. е. для контроля на производстве, он может применяться как точный метод. Предлагаемый метод применим для определения поверхностного натяжения жидкостей, которые смачивают стенки капилляра.

Данный метод имеет следующие преимущества перед другими методами измерения поверхностного натяжения, именно:

а) требует исключительно малых количеств жидкости;

б) точность измерений не зависит от положения капилляра, причем даже в перевернутом капилляре не происходит искажений в измерении давления;

в) менее чувствителен к неровностям в срезе капилляра;

г) позволяет точнее взять отметку по манометру, так как скорость образования пузырьков равна нескольким в секунду, и давление в манометре мало спадает;

д) исключительно удобен для определения поверхностного натяжения в расплавах солей, так как в малом объеме жидкости легко достигнуть постоянства температуры;

е) исключительно удобен для изучения адсорбционных процессов в системах жидкость — газ.

Этот метод в декабре 1951 г. доложен на совместном заседании кафедры физической химии Казанского университета и лаборатории физической химии Казанского филиала Академии наук СССР.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
25.IX.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Ребиндер, Журн. эксп. биол. и мед., 4, 939, 1927.
2. С. Д. Громаков, Журн. физ. химии, 13, 551, 1939.

ТЕОРИЯ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ УЧЕТЕ ДИФФУЗИИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

Н. С. Акулов

В 1915 г. Д. В. Алексеевым [1] были впервые заложены основы цепной теории взрывчатости газовых смесей. В дальнейшем это направление работ было продолжено (без ссылок на первоисточники) Н. Н. Семеновым и его сотрудниками [2].

Для расчета кинетики цепных процессов при этом применялись дифференциальные уравнения типа Шилова—Боденштейна, в которых диффузия активных центров не учитывалась.

В 1931 г. В. Сорокиным [3] было предложено применить для расчета диффузии в ходе цепных превращений дифференциальное уравнение для размножающихся активных центров:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + au. \tag{1}$$

Здесь u — концентрация активных центров, D — коэффициент диффузии, a — коэффициент размножения активных центров.

Вплоть до 1947 г. это уравнение служило основой всех расчетов в данной области; оно применялось в последующих работах Льюиса и Эльбе [4] и Н. Н. Семенова [5] и др.

В 1947 г. нами [6, 7] было обращено внимание на то, что уравнение (1) не отображает действительного развития цепных превращений. В ходе всех реально наблюдаемых цепных превращений активные центры, диффундируя и взаимодействуя со средой, превращаются в активные центры иного типа, чем те, которые вступили в реакцию. Между тем, уравнение (1) дает концентрацию только одного типа активных центров, но не содержит членов $a_{ji}\,u_i$, характеризующих превращение активных центров различных типов друг в друга.

Процессы, в которых имеет место размножение одного и только одного типа активных центров, в природе практически не наблюдаются. В недавно появившейся статье В. В. Воеводский и А. С. Компанеец [8] в качестве примера такого типа реакций неправильно указывают цепной распад урана, где, как они пишут, «единственным активным центром является нейтрон». Общеизвестно, однако, что нельзя смешивать физические свойства медленных и быстрых нейтронов при учете взаимодействия с ядрами. Вследствие этого приходится вводить по меньшей мере два типа активных центров, обозначая через u_1 концентрацию медленных и через u_2 концентрацию быстрых нейтронов. При учете физических свойств нейтронов в других диапазонах скоростей приходится вводить в рассмотрение еще большее число различных типов активных центров. При химических превращениях мы также имеем дело с циклическими превращениями большого числа различных активных центров друг в друге, при их взаимодействии со средой.

В 1947 г. нами впервые были предложены уравнения цепной диффузии в объеме и на поверхности катализатора [6, 7]. При учете квадратичных и конвекционных членов они имеют следующий вид:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u_i}{\partial t} &= D_i \Delta u_i + a_{0i} + \sum_j a_{ijl} u_j + \sum_{jl} a_{ijl} u_j u_l + \operatorname{div}(u_i v) \\ \frac{\partial u'_i}{\partial t} &= -D_i (\operatorname{grad} u_i)_{\text{гр}} + \sum_j \sigma_{ij} (u_j)_{\text{гр}} + \sum_{jl} \sigma_{ijl} (u_j u_l)_{\text{гр}} + \sigma_{ci} \end{aligned}\right\}$$

Здесь u_i и u'_i — объемные и соответственно поверхностные концентрации активных центров; a_{ij}, σ_{ij} — коэффициенты, характеризующие скорость превращений; v — скорость движения среды, где происходит процесс.

Наиболее важное практическое значение имеют случаи $v = 0$; $\frac{\partial u_i'}{\partial t} = 0$, $a_{ijl} = \sigma_{ijl} = 0$, которые мы рассматривали в наших работах. При этом мы дали два метода решений предложенных уравнений.

1. Кинетическая область $\left(\frac{D_i}{\sigma_{ij}} \gg 1\right)$.

2. Диффузионная область $\left(\frac{\sigma_{ij}}{D_{ij}} \gg 1\right)$.

Для этих двух практически важных случаев нами были даны методы, которые являются весьма простыми и математически совершенно корректными.

Кроме того, мы рассмотрели случай, промежуточный между двумя указанными, который практически имеет пока что весьма малое значение. Тем не менее мы показали, что и для этого случая можно дать метсд, который с достаточно хорошим приближением решает поставленную задачу. Критические замечания В. В. Воеводского и А. С. Компанейца и относятся именно к этому промежуточному случаю.

При этом, они полностью замалчивают указанные два основных метода решения предложенных нами уравнений. Наши же результаты, касающиеся указанного промежуточного случая, они излагают в искаженном виде. Именно в § 36 нашей книги мы показываем, что ряды Фурье в их обычном виде недостаточны для решения промежуточного случая. Указанные авторы излагают, однако, эту часть так, как если бы мы не критиковали, а рекомендовали этот недостаточный метод и ничего не дали взамен. После этого они вносят небольшие изменения в предложенный нами в §§ 37, 38 [7] способ решения уравнений цепной диффузии и несколько более сложно приходят к тем же результатам, которые даны в нашей книге. На основе этого они приписывают себе решение указанной проблемы!

В заключение заметим, что при учете конвекционных членов скорость движения среды определяется при помощи уравнений Навье-Стокса с учетом тепловыделения, закона Аррениуса и уравнения теплопроводности. Величина тепловыделения в случае цепных процессов является линейно-квадратичной функцией u_i:

$$\frac{dq_i}{dt} = \sum_j q_{ij} u_j + \sum_{jl} q_{ijl} u_j u_l + q_{oi},$$

где q_{ij} определяются обычным способом с учетом закона действующих масс. Отсюда видно, что проблема расчета кинетики цепных процессов в газовых средах принципиально может быть решена не только с учетом диффузии, но и конвекции. Качественно эта проблема была рассмотрена в нашей монографии. При этом была решена задача учета взаимодействия концентрационных и температурных полей.

Что касается количественных расчетов, то особый интерес здесь представляет кинетическая область. Предложенный нами метод усреднения u_i по пространству дает возможность здесь сделать важные заключения. Так, например, если ограничиваться линейными членами, то вследствие граничных условий $(v)_{\text{гр}} = 0$ члены div $(vu_i$ выпадают после усреднения. Это значительно упрощает дальнейшее решение задачи. Этот метод усреднения и дает те основные практически важные формулы, которыми мы пользовались в наших практических расчетах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
20.II.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Алексеев, «О взрывном разложении ацетилена». Изв. Института им. Шелапутина, кн. IV, 1915.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ 1934.
3. З. В. Сорокин, Z. Phys. Chem. (B.) 13, 247, 1931.
4. Льюис и Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах, 1938, ГИИЛ, 1948.
5. Н. Н. Семенов, Acta Physico-Chim. USSR, 418, 93, 1943.
6. Н. С. Акулов, ДАН, 56, 695, 1947.
7. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Техтеоретиздат, 1951.
8. В. В. Воеводский и А. С. Компанеец, ЖЭТФ, 23, 229, 1952.
9. Н. С. Акулов, Журн. физ. химии, 26, 1040, 1952.

32

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

Письма в редакцию

10

Т-03000 Подписано к печати 28/IV 1953 г. Печ. л. 12,33 + 2 вклейки
Уч.-изд. л. 13,9 Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. лист. 4¹/₂ Зак. 1125 Тираж 3925 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.

1081 - пер